

7

UEBER

DIAETHYLGLYGOLSÄURE

UND DEREN

ABKÖMMLINGE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT
FREIBURG I. B.

VORGELEGT VON

PAUL SILBER.

MÜNCHEN.

THEODOR ACKERMANN.

1877.

UEBER

DIAETHYLGLYGOLSÄURE

UND DEREN

ABKÖMMLINGE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT
FREIBURG I. B.

VORGELEGT VON

PAUL SILBER.

MÜNCHEN.

THEODOR ACKERMANN.

1877.

DIETHYLGLYCOLSÄURE

von

ABKOMMUNG

WALDRAUSSTATT

WALDRAUSSTATT

von

WALDRAUSSTATT

WALDRAUSSTATT

WALDRAUSSTATT

WALDRAUSSTATT

WALDRAUSSTATT

WALDRAUSSTATT

Die nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der königlichen polytechnischen Schule zu München auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Erlenneyer ausgeführt und erlaube ich mir demselben für die werthvollen Rathschläge, die er mir hierbei zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Die meisten der Untersuchungen sind in der
Tabelle der folgenden Seiten dargestellt.
Die Tabelle der folgenden Seiten ist in
zwei Abschnitte unterteilt: der erste
enthält die Untersuchungen, die in der
Tabelle der folgenden Seiten dargestellt
sind, und der zweite die Untersuchungen,
die in der Tabelle der folgenden Seiten
dargestellt sind.

Der Verfasser.

Die im Folgenden mitgetheilte Untersuchung der Diaethoxalsäure, resp. Diaethylglycolsäure, bildet einen Theil der schon seit längerer Zeit in dem Laboratorium des Herrn Professor Erlenmeyer begonnenen Arbeiten über die Hydroxysäuren im Allgemeinen, und im Besonderen über die Leucinsäuren verschiedenen Ursprungs.

Bekanntlich erhielt zuerst Frankland¹⁾ den Diaethoxalsäureaethylester, als er die durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Oxaläther entstandenen Producte mit Wasser zersetzte. — Da die durch Verseifung des Esters gewonnene Säure gleiche procentische Zusammensetzung mit der von A. Strecker²⁾ aus dem Leucin erhaltenen Leucinsäure besass und in ihrem Verhalten viel Aehnlichkeit mit derselben zeigte, so wurde sie von Frankland Anfangs für identisch mit dieser gehalten. Eine Vergleichung der Salze der Frankland'schen Säure mit den Salzen der Leucinsäure, deren Eigenschaften von Thudichum³⁾ und Waage⁴⁾ beschrieben worden waren, ergab jedoch schon eine bedeutende Verschiedenheit und nöthigte zu dem Schluss, dass die von Frankland entdeckte Säure mit der Leucinsäure nur isomer sei.

¹⁾ Liebig's Annal. 126. 109.

²⁾ Daselbst 68. 55.

³⁾ Chem. Centr. Bl. 1862. 756.

⁴⁾ Liebig's Annal. 118. 295.

In Gemeinschaft mit Duppa hat dann Frankland die nähere Untersuchung der Diaethoxalsäure und einiger homologen Säuren fortgesetzt. Die beiden Forscher gaben zunächst eine einfachere Methode¹⁾ der Darstellung des Esters an, indem sie statt des fertigen Zinkaethyls Aethyljodür und metallisches Zink auf den Oxaläther einwirken liessen. Sie fanden dann weiter, dass durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf den Ester eine von der Diaethoxalsäure durch einen Mindergehalt von H_2O sich unterscheidende Säure gebildet wird, und dass diese letztere, die Aethylcrotonsäure²⁾, unter der Einwirkung der schmelzenden Kalis Buttersäure liefert, welche in neuerer Zeit von Petrieff³⁾ als normale erkannt wurde.

Hiernach haben sich zunächst Chapman und Smith⁴⁾ mit dem Studium der Diaethoxalsäure beschäftigt. Gelegentlich ihrer Untersuchung über »beschränkte Oxydation« fanden sie, dass die Diaethoxalsäure unter dem Einfluss der Kalidichromatlösung sich in Propion und Kohlensäure spalte, das Propion aber, für sich mit Dichromatlösung behandelt, Propionsäure und Essigsäure liefere. — Zu derselben Zeit constatirte Geuther⁵⁾ in Gemeinschaft mit Wakenroder zunächst durch eine erneute Untersuchung einiger Salze der Leucinsäure und der Diaethoxalsäure die Isomerie beider Körper. Sie versuchten auch aus der Monaethylglycolsäure Diaethylglycolsäure darzustellen, um diese mit der Diaethyloxalsäure zu vergleichen. Dies gelang ihnen jedoch nicht. Dagegen ergab sich, dass der Diaethoxalsäureaethylester mit rauchender Chlorwasserstoffsäure behandelt bei höherer Temperatur und stärkerem Drucke unter Bildung von Aethylcrotonsäure und Propion zerfalle.

¹⁾ Liebig's Annal. 133. 80 n. 135. 25.

²⁾ Daselbst. 136. 5.

³⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1873. 1098.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1867. 757.

⁵⁾ Daselbst. 1867. 897.

Später gelang es Henry,¹⁾ durch Einwirkung von Zinkäethyl auf das Chlorid der Monoäthylloxalsäure und Zersetzen des gebildeten Productes durch Wasser, einen Körper zu erhalten, dessen Identität mit dem Frankland'schen Diaethoxalsäureäthylester festgestellt wurde, — und Markownikoff²⁾ zeigte, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Ester der Diaethoxalsäure zunächst Chlorisocapronsäureäthyl entsteht, welches dann erst bei der Behandlung mit Wasser in Chlorwasserstoff und Äethylcrotonsäureäther zerfällt.

Mir war die Aufgabe gestellt, zunächst die wichtigsten Salze der Diaethoxalsäure genauer zu untersuchen, um sie mit denjenigen anderer Leucinsäuren vergleichen zu können, dann aber, zu untersuchen, in wie weit das Verhalten der Diaethoxalsäure gegen verschiedene Agentien und bei höherer Temperatur mit dem Verhalten anderer α Hydroxysäuren übereinstimmt oder sich davon unterscheidet. Auch sollte ich versuchen, durch Behandeln der Diaethoxalsäure mit Bromwasserstoff nach der Methode von Kekulé die entsprechende Bromisocapronsäure darzustellen, um, wenn möglich, aus dieser mit NH_3 das entsprechende Leucin zu gewinnen.

In dem Nachfolgenden erlaube ich mir, einer hohen philosophischen Facultät die bei meiner Untersuchung gewonnenen Resultate vorzulegen.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1872. 497.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1873. 1175.

I.

Darstellung des Oxalsäureaethylesters.

Da ich für meine Versuche eine grössere Menge Oxalsäureaethylester nöthig hatte, so prüfte ich verschiedene der bekannten Methoden bezüglich der Ausbeute und der Bequemlichkeit in der Ausführung. Schliesslich ging ich zu der folgenden Verfahrensweise über, weil dieselbe bei günstiger Ausbeute am einfachsten und leichtesten auszuführen ist.

Die krystallisirte Oxalsäure wurde nicht, wie Löwig vorschreibt, über freiem Feuer entwässert, sondern auf flachen Porzellanschalen, sogenannten Krystallisirschalen, in 1 Ctm. hoher Schicht ausgebreitet, im Dampfschrank getrocknet. 1 Kilo krystallisirte Säure des Handels war nach 12stündigem Erhitzen bei einer Temperatur von etwa 94° C. zu einem vollkommen weissen Pulver von nahezu gr. 700 trockener Oxalsäure zerfallen.

Gr. 180 von diesem Pulver — entsprech. 2 Mol. — wurden mit gr. 92 absolut. Alkohol — entsprech. 2 Mol. — in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben zusammengebracht. Es entstand unter geringer Kälteentwicklung¹⁾

¹⁾ Als ich bei einem Versuche, wo ich 1 Mol. Oxalsäure mit 2 Mol. Alkohol zusammenbrachte, das Gemisch im Kolben schüttelte, bemerkte ich eine ziemlich bedeutende Kälteentwicklung.

Als ich zu der Lösung nach einigen Stunden — eine Probe mit

ein kompakter Brei, der sich nach kurzem Erhitzen im Wasserbade in eine öartige Flüssigkeit verwandelt hatte. Nach ca. 2stündigem Erhitzen im Wasserbade fand kein Aufkochen von Alkohol mehr Statt.

Der Kolben wurde nach dieser Zeit wohlverschlossen während ca. 24 Stunden an einem kühlen Ort der Ruhe überlassen. Es entstand sehr bald eine Krystallisation, die rasch zunahm, so dass die ganze Masse in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt war. Der Kolbeninhalt wurde nach oben erwähnter Zeit auf ein Filter gebracht und mit Hülfe der Wasserluftpumpe die Flüssigkeit von dem Krystallbrei abgesaugt. Die auf dem Filter bleibende krystallisirte Oxalsäure betrug gr. 130; dieselbe ergab nach dem Trocknen bei ca. 94° C.: gr. 90 $C_2O_4H_2$.

Das erhaltene, gr. 180 betragende, Filtrat wurde zur Abscheidung von weiterer Oxalsäure nochmals, ungefähr einen Tag lang in Eis gestellt, sich selbst überlassen. Die jetzt noch ausgeschiedene Oxalsäure betrug gr. 7. Das so erhaltene zweite Filtrat, gr. 131 betragend, wurde dann auf Ester weiter verarbeitet. Die ersten Antheile gingen bei ca. 80° über, das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer stieg dann allmähig bis auf 140° . Bei dieser Temperatur fand unter starker Kohlensäureentwicklung und Bildung von Ameisenäther ein heftiges Aufkochen Statt. Letzteres liess bei 155° nach, und das Thermometer stieg allmähig zum Schluss der Destillation auf 180° . — Durch mehrmaliges Fractioniren gelang es leicht, die einzelnen erhaltenen Producte zu trennen, in unter 100°

NH_3 behandelt gab nur schwache Oxamidreaction — noch ein Mol. Oxalsäure zufügte, fand beim Schütteln des Krystallbreis schwache Erwärmung Statt. Die Oxamidreaction war jetzt sehr bedeutend. Im ersten Fall war offenbar der Hauptsache nach nur eine einfache Lösung der entwässerten Oxalsäure in Alkohol erfolgt, im zweiten dagegen die chemische Reaction vor sich gegangen.

Uebergehendes: Ameisenäther und etwas Alkohol, ca. gr. 25 betragend, und in reinen Oxalaether vom Sp. 180°. Von letzterem wurden erhalten gr. 96, also 65,7 Proc. der theoretischen Menge.

Bei wiederholten Darstellungen des Oxalsäureaethyl-esters nach dieser Methode erhielt ich stets gleich günstige Resultate, immer etwas mehr als die Hälfte der angewandten trocknen Oxalsäure in der Form von Ester. Die wiedergewonnene krystallisirte Oxalsäure, welche nach dem Trocknen im Wasserbadschrank wieder zur Darstellung von Ester verwendet werden konnte, entsprach etwas mehr als der Hälfte der in Reaction gesetzten entwässerten Säure. Man hätte hiernach denken sollen, dass der Process, wie ich erwartet hatte, nach folgender Gleichung verlaufen wäre: $(C_2H_2O_4)_2 + (C_2H_5OH)_2 = C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_2O_4, 2H_2O$.

Da aber, wie angegeben, eine gewisse Menge Ameisenäther und Kohlendioxyd erhalten wurde, so muss eine entsprechende Menge von Alkohol nicht in Reaction getreten sein, und ein Theil der Oxalsäure nur in Aethyloxalsäure verwandelt worden sein, welche bekanntlich bei der Destillation in Kohlendioxyd und Ameisenäther zersetzt wird.

Den Siedepunkt des Oxalsäureaethylesters fand ich unter 719 Mm. Druck bei 180° C. (Quecksilber im Dampf). Delffs¹⁾ giebt 186° C. bei 755 Mm. an; Kopp²⁾ 180,02 C. bei 724,9 Mm. Druck (Kugel im Dampf).

Das specifische Gewicht bestimmte ich bei 0° C. zu 1,1026. Delffs fand bei 12° C. = 1,086. Kopp a. a. O. bei 18,02 C. = 1,0815.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden: 0,gr2345 Substanz, mit CuO verbrannt, lieferten: 0,gr4245 CO₂ und 0,gr1500 H₂O entsprechend: 0,gr1158 C und 0,gr0166 H.

¹⁾ Liebig's Annal. 92. 277.

²⁾ Liebig's Annal. 94. 299.

Berechnet für $C_4H_{10}O_4$:

C: 49.32

H: 6,85

O: 43,84

100,01

Gefunden:

49,38

7,08

„ „

— —

II. Darstellung des Diaethoxalsäure- aethylesters.

Der Diaethoxalsäureaethylester wurde zuerst von Frankland¹⁾ erhalten. Durch Einwirken von Zinkaethyl auf Oxalaether bei mässigem Erwärmen erhielt er, auf Zugabe von Wasser zu dem öligen Gemisch, eine heftige Aethanentwicklung und bei darauf folgender Destillation, neben Alkohol, den Ester. Der »Leucinsäureaether«, sagt Frankland an derselben Stelle, „entsteht nicht direct bei Einwirkung von Zinkaethyl auf Oxalsäureaether, sondern bildet sich erst bei Zusatz von Wasser.“

In Gemeinschaft mit Duppa²⁾ hat er dann einige Zeit später gefunden, dass sich die Darstellungsmethode des Esters vereinfachen lässt, indem man statt des fertigen Zinkaethyls Jodaethyl und amalgamirtes Zink mit dem Oxalsäureester in Reaction setzt. Die Verfasser fanden, dass die Ausbeute an Ester bei dieser Verfahrungsweise bedeutender sei, als bei dem Einwirkenlassen von Zinkaethyl auf Oxalaether.

In einer später folgenden Abhandlung geben dann Frankland und Duppa³⁾ noch nähere Daten für eine

¹⁾ Liebig's Annal. 126. 109.

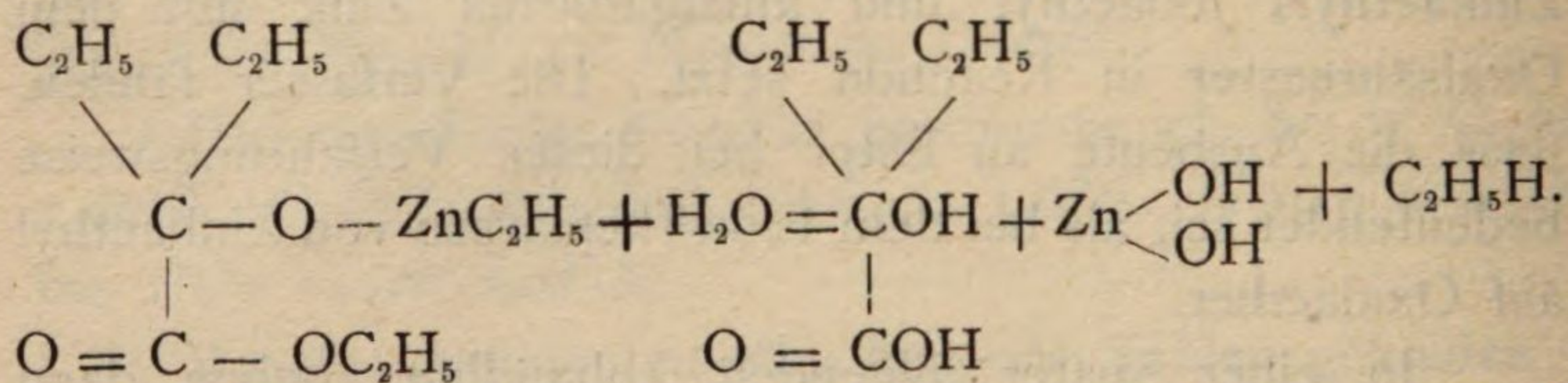
²⁾ Liebig's Annal. 133. 80.

³⁾ Liebig's Annal. 135. 25.

möglichst vortheilhafte Darstellungsweise dieses und einiger homologen Ester an.

Anstatt des amalgamirten wenden sie einfach granulirtes Zink an. Das früher für nöthig gehaltene Erhitzen des die Mischung enthaltenden Kolbens vermeiden sie jetzt, weil sie fanden, dass es am vortheilhaftesten ist, die Reaction während längerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur vor sich gehen zu lassen. Anstatt des gummiartigen Products, wie es bei rasch verlaufender Reaction entsteht, erhalte man so eine krystallinische Masse. — Auf Grund der genannten Arbeiten und einer damit zusammenhängenden »Ueber die Einwirkung von Zinkaethyl auf leucinsaures Aethyl«¹⁾ sprechen die genannten Chemiker die Ansicht aus, dass durch die Einwirkung von Jodaethyl bei Gegenwart von Zink auf Oxalaether ein mit zwei seiner Valenzen an das Kohlenstoffatom im Oxalaether gebundenes Sauerstoffatom durch zwei einwerthige Aethylradicale substituirt wird, während die als einwerthiges Radical fungirende Gruppe »Zn — C₂H₅« an die Stelle eines Aethyls im Oxalsäureaether eintritt.

Die Verbindung, die so zunächst entsteht, und die Frankland und Duppa auch beschrieben haben, ist der »Zinkomonoaethyllaucinsäureaether«. Durch Wasser zersetzt sich derselbe, wie folgt:



Den Angaben von Frankland und Duppa²⁾ gemäss brachte ich, den Molecular-Gewichtsverhältnissen

¹⁾ Liebig's Annal. 135. 29.

²⁾ Liebig's Annal. 153. 25.

entsprechend, gr. 146 Oxalaether und gr. 312 Jodaethyl¹⁾ mit so viel theils altem, stark angeätztem, theils frischem granulirtem, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetem Zink in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben zusammen, dass das Zink vom Flüssigkeitsgemisch eben bedeckt war. Der Kolben wurde wie auch bei den ferneren Darstellungen stets so gewählt, dass das betreffende Gemisch ungefähr ein Viertel des ganzen Kolbeninhalts bildete. Nach ca. 10stündigem Stehen bei einer Temperatur von 20° C. zeigte sich das angeätzte Zink mit einer gelblichen Schicht bekleidet, die allmählig an Intensität der Farbe, wie an Menge zunahm.

Da nach ca. viertägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur der Kolbeninhalt bis auf den erwähnten strohgelben Niederschlag wenig verändert schien, wurde derselbe nochmals während vier Tagen einer Temperatur von ca. 50° C. ausgesetzt. Nach dieser Zeit war der das Zink bekleidende Niederschlag völlig verschwunden; die überstehende Flüssigkeit hatte eine dunkle Farbe angenommen und sämtliches Zink zeigte sich stark angegriffen. In einer dem Kolbeninhalt entnommenen Probe entsteht jetzt auf Zugabe von Wasser unter bedeutender Gasentwicklung ein voluminöser weisser Niederschlag. Als der Kolben jetzt noch während 10 Stunden auf ca. 70° C erhitzt wurde, gestand der Inhalt sehr bald zu einer festen, braunen, gummiartigen Masse, die auch bei weiterem Erhitzen bis ca. 100° C. nicht mehr flüssig wurde. — Die Reaction war also bei allmählig steigender Temperatur von ca. 20°—70° C. innerhalb 9 Tagen beendet.

¹⁾ Das Jodaethyl, nach der Methode von Rieth und Beilstein — Liebig's Annal. 126. 250 — dargestellt, betrug immer nur 89—91 Proc. der berechneten Menge. Ein vollständiges Ueberführen sämtlichen Jods in Jodür hatte trotz 24stündigem Stehen des betreffenden Gemisches nie Statt gefunden. Die zuletzt aufgefangenen Destillate, braun gefärbt, zeigten immer stark saure Reaction; zum Schluss einer jeden Destillation füllte sich die Retorte mit violetten Dämpfen.

Auf Zugabe von geringen Mengen von Wasser zu dem gummiartigen Product entstand unter Anfangs sehr schwacher allmählig zunehmender Gasentwicklung ein voluminöser, weisser Niederschlag. Als ca. 100 gr. hinzugefügt, war die Reaction im vollsten Gange, und es entwickelten sich, wie Frankland und Duppa angeben, Ströme von Gas. Der Kolbeninhalt erhitzte sich nicht sonderlich, und ein irgendwie bedeutenderes Verdunsten von unzersetzt gebliebenem Jodaethyl war während dieser ganzen Reaction nicht zu bemerken.

Nachdem so in Summa 1,5 Liter Wasser unter fleissigem Umschütteln zugegeben waren und die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hatte, wurde zunächst zu einer Destillation im Oelbad geschritten; dieselbe wurde so lange fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt stark zu schäumen begann und überzusteigen drohte. Der Rückstand von der Destillation enthielt dann keinen Ester mehr, er bestand der Hauptmasse nach aus Zinkoxydhydrat, Jodzink, oxalsaurem und metallischem, stark angeätztem Zink, welches gewaschen und scharf getrocknet immer zu neuer Darstellung des Esters diente. Eine Prüfung des voluminösen weissen Niederschlags auf diaethoxalsaures Zink, welches möglicher Weise durch die Reaction hätte gebildet werden können, ergab, wie auch bei den ferneren Darstellungen des Esters, stets ein negatives Resultat.

Das erhaltene Destillat bestand aus drei Schichten, und wurde, zur besseren Scheidung des Jodaethyls vom Ester, einer abermaligen Destillation im Wasserbad unterworfen.

Der Hauptzweck wurde insofern erreicht, als der Destillationsrückstand fast frei von Jodaethyl war und die Hauptmenge des Esters enthielt; andererseits wurden jedoch auch geringe Mengen von Ester in dem freilich der Hauptsache nach aus Jodaethyl bestehenden Destillat gefunden.

Destillat wie Rückstand bestanden je aus zwei Schichten, die, einzeln getrennt, mit Kalicarbonat getrocknet,

durch wiederholtes Fractioniren auf Ester verarbeitet wurden. — Die so erhaltene Gesamtmenge an Diaethoxalsäureaethylester betrug gr. 37 vom Sp. 173° C., entsprechend einer Ausbeute von 25,3 Proc. auf den angewandten Oxalaether berechnet.

Bei einer zweiten Darstellung des Diaethoxalsäureaethylesters wurden gr. 249 Oxalaether — Sp. 180° C. —, gr. 532 Jodaethyl — Sp. 70° — und ein Ueberschuss von scharf getrocknetem angeätzten Zink in einem hinlänglich geräumigen, mit Kühlrohr versehenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der gelbe, dem Zink anhaftende Niederschlag erschien sehr bald, an Intensität allmählig zunehmend. Nach ca. 10 Tagen begann eine schwache Gasentwicklung. An der Wand des Kolbens fingen geringe Krystallkrusten sich zu bilden an, und nach fernerem 2 Tagen war der ganze Kolbeninhalt in einen dunkel gefärbten Krystallbrei verwandelt, der beim Erhitzen bis 60° C. nicht mehr flüssig wurde. Auf vorsichtige Zugabe von Wasser zum Kolbeninhalt begann sofort eine sehr stürmische Gasentwicklung; der Inhalt erhitzte sich dabei ziemlich bedeutend, so dass diesmal ein Aufkochen von Jodaethyl zu bemerken war. Um einen Verlust desselben möglichst zu verhindern, wurde der Kolben durch Wasser gekühlt. Die Zersetzung ging diesmal bei weitem schneller von Statten als beim ersten Versuch und es konnte nach kaum einer Stunde, da fast keine Gasentwicklung mehr zu bemerken war, zur Destillation im Oelbad geschritten werden.

Das erhaltene Destillat wurde einer abermaligen Destillation im Wasserbad unterworfen und die erhaltenen Producte nach völligem Trocknen mit Kalicarbonat durch wiederholtes Fractioniren auf Ester verarbeitet. Es wurde diesmal erhalten in Summa: gr. 72 vom Sp. 173° C., entsprechend einer Ausbeute von 29 Proc. auf Oxalaether berechnet: ein Resultat, welches für die von Frankland

und Duppa a. a. O. erwähnte Thatsache spricht, dass man bei Verarbeitung eines krystallinischen Products, welches man erhält, wenn die Reaction bei niederer Temperatur vor sich gegangen, eine bessere Ausbeute als bei Verarbeitung eines gummiartigen Products erhalte.

Dass übrigens ein gewisser Wärmegrad nöthig sei, damit sich die Reaction des Jodaethyls bei Gegenwart von Zink auf den Oxalaether vollziehe, erfuhr ich bei einem während des Winters im ungeheizten Zimmer stehenden Gemisch der betreffenden Körper.

Nach dreiwöchentlichem Stehen zeigte sich noch nicht die geringste Veränderung; auf Zusatz von Wasser zu einer entnommenen Probe erfolgte weder Gasentwicklung, noch die Bildung eines Niederschlags: das Jodaethyl bestand also unverändert neben dem Oxalaether. Erst als der Kolben hierauf während mehrerer Tage einer Temperatur von 30° C. ausgesetzt wurde, erfolgte unter einige Tage andauernder lebhafter Gasentwicklung die Bildung eines krystallinischen Products; die Ausbeute betrug jedoch diesmal nur 22. Proc.

Aus den öfteren Darstellungen des Esters, bei denen ich stets ähnliche Resultate, wie oben erwähnt, erhielt, kann ich den Schluss ziehen, dass absolutes Freisein von Wasser der zur Verwendung kommenden Substanzen, ferner eine gleichmässige niedere Temperatur von ca. $20-30^{\circ}$ C. die Hauptbedingungen sind zur Erzielung eines krystallinischen Products und einer guten Ausbeute.

Der auf die angegebene Weise erhaltene Diaethoxalsäureaethylester stellt eine farblose ölige Flüssigkeit dar, von eigenthümlichem durchdringenden, nicht unangenehmem Geruche und scharfem brennenden Geschmacke, wie dies Frankland und Duppa schon a. a. O. angeben. Leicht löslich in Aether und Alkohol, ist der Ester unlöslich in Wasser. Entzündet brennt er mit blauer, wenig leuchtender Flamme.

Den Siedepunkt des Diaethoxalsäureaethylesters fand ich unter 724,5 Mm. Druck bei 173° C. (uncorrigirt). Frankland und Duppa a. a. O. geben den Siedepunkt unter ? Mm. Druck bei 175° C. an.

Das specifische Gewicht fand ich bei 0° = 0,9766. Frankland und Duppa geben 0,9613 bei 18°,7 C. an.

Die Analyse des bei 173° C. destillirenden Esters lieferte folgende Zahlen:

1. 0,3375 Substanz mit CuO verbrannt ergab:
0,7380 CO₂ und 0,3035 H₂O entsprechend:
0,2013 C und 0,0337 H.
2. 0,3225 Substanz mit CuO verbrannt gab:
0,7060 CO₂ und 0,2920 H₂O entsprechend:
0,1926 C und 0,0324 H.

Berechnet für C₈H₁₆O₃:

Gefunden:

	1.	2.
C: 60,00	59,65	59,72
H: 10,00	9,99	10,08
O: 30,00	„	„
100,00	— —	— —

III. Diaethoxalsäure.

Geuther und Wakenroder erhielten die Diaethoxalsäure durch Erhitzen des Esters mit rauchender Chlorwasserstoffsäure bei 100—110° C. im zugeschmolzenen Rohr.

Behufs Darstellung der Säure verfuhr ich nach den Angaben von Frankland und Duppa. 28 gr. Diaethoxalsäureaethylester wurden mit der nöthigen Menge Barythydrat in einem Kolben mit Rückflusskühler zunächst im Wasserbade erhitzt. Da jedoch nach einstündigem Erhitzen die obere Esterschicht unverändert und kein

Aufkochen von Alkohol zu bemerken war, so wurde der Kolben jetzt über freiem Feuer erhitzt. Es fand sehr bald ein lebhaftes Aufkochen von Alkohol Statt, und nach ca. zweistündigem Erhitzen war die Reaction beendet. Das erhaltene Barytsalz nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure zunächst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure verdunstet, besteht aus prächtigen jedoch schon etwas verwitterten Krystallmassen, gr. 39 betragend. Da das Barytsalz mit 5 Mol. H_2O krystallisirt, so hätten erhalten werden müssen: gr. 42,7.

Fernere Darstellungen ergaben:

Aus gr. 52 Ester wurden, statt der berechneten gr. 79,5, erhalten: gr. 73 Barytsalz.

Gr. 50 Ester gaben, statt gr. 76,4 berechnet, gr. 71 Barytsalz u. s. w. — Das Minus bei sämtlichen Darstellungen erklärt sich aus der Eigenschaft des Barytsalzes, über Schwefelsäure schon seinen gesamten Wassergehalt zu verlieren.

Das Barytsalz wurde nun auf Säure verarbeitet. Der heissen wässrigen Lösung wurde so lange verdünnte Schwefelsäure zugefügt, als noch eine Fällung entstand. Vom abgeschiedenen Baryumsulfat getrennt, wurde das erhaltene Filtrat mit Aether geschüttelt und die gesammelten Auszüge nach dem Abdestilliren des Aethers über Schwefelsäure verdunstet.

Die Ausbeute an Säure betrug bei Anwendung von gr. 47 Barytsalz + $5H_2O$: gr. 24, statt der berechneten 25,^{gr}4. Aus gr. 43 krystallisirtem Barytsalz erhielt ich gr. 22 Diaethoxalsäure, statt der berechneten gr. 23,2.

Fernere Darstellungen der Säure gaben mir ein gleiches Resultat.

Die so aus dem Barytsalz erhaltene Diaethoxalsäure ist vollständig rein und zur Analyse geeignet. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der namentlich hervortritt, wenn eine wässrige Säurelösung der Destillation unter-

worfen und der stark concentrirte Destillationsrückstand über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt wird.

Dieser Geruch erinnert Etwas an den von den Samen von *Trigonella Phoenum graecum*. Bei langsamem Verdunsten ätherischer, noch besser wässriger Säurelösungen erhält man prächtige 2—5 Ctm. lange Krystalle, deren nähere krystallographische Untersuchung Herr Professor Dr. K. Haushofer zu übernehmen die Güte hatte. Derselbe theilt mir Folgendes mit:

„Diaethoxalsäure. Triklinische Tafeln von hendyoëdrischem Habitus.

Gemessen:

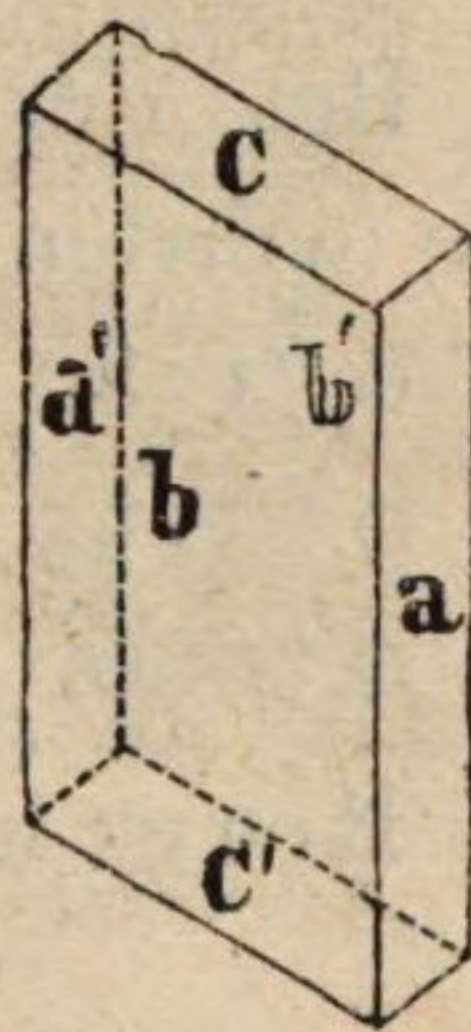
$$a : b' = 100^{\circ}30'$$

$$b' : a' = 79^{\circ}30'$$

$$b : c = 105^{\circ}43'$$

$$c : b' = 74^{\circ}18'$$

$$a : c = 109^{\circ}52'$$



Ausserdem: in der Verticalen Zone $a' b a b'$ eine Fläche, welche mit b den Winkel von $114^{\circ}11'$ einschliesst.

(An einem Krystall). Die Flächen $b b'$ zeigen verticale Streifung parallel der Kante mit $a a'$. Ausgezeichnet monotom nach a .

Die Diaethoxalsäure, leicht löslich in Aether und Alkohol löst sich in Wasser, ohne wie die Leucinsäure darauf zu rotiren, röthet blaues Lacmuspapier stark, treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und hat einen stark sauren Geschmack. Die feste Säure fühlt sich fettartig an; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit wenig leuchtender Flamme. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie schon merklich flüchtig: 0,3885 Säure nahmen beim Liegen über Schwefelsäure während 30 Tagen in Summa ab: 0,0095. Beim Erhitzen der Diaethoxalsäure auf einem Uhrglas mit aufgesetztem Trichter auf dem Wasserbad sublimirt dieselbe völlig, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Es bildet sich ein aus schneeweissen glänzenden 1—3 Ctm. langen Spiessen bestehendes Netzwerk, das in Wasser sich mit der grössten Leichtigkeit wieder löst.

Beim Destilliren einer wässrigen Säurelösung geht jedoch nur ein sehr geringer Theil der Säure mit den Wasserdämpfen über; der Rückstand enthält eine concentrirte Säurelösung. Der Schmelzpunkt der Säure, sowohl der durch Aether und Wasser umkrystallisirten, als der durch Sublimation im Wasserbad erhaltenen, wurde, abweichend von den Angaben von Frankland und Duppa, die a. a. O. $74,5^{\circ}$ C. angeben, als Mittel aus den verschiedensten Bestimmungen bei $80,0^{\circ}$ C. gefunden.

Bei der Analyse der mit Aether umkrystallisirten Säure wurden folgende Resultate erhalten:

0,gr1580 Substanz mit CuO verbrannt gaben:
0,gr3155 CO₂ und 0,gr1315 H₂O entsprechend:
0,gr0860 C und 0,gr0146 H.

Berechnet für C₆H₁₂O₃:

Gefunden:

C: 54,54

54,43

H: 9,09

9,24

O: 36,36

„ „

99,99

— —

Löslichkeitsbestimmungen. 5,gr5565 Säurelösung bei 21° C. über Schwefelsäure verdunstet hinterliessen: 1,gr1560 Rückstand.

5,gr8420 Säurelösung bei 16° C. gaben: 1,gr1085 Rückstand.

3,gr8955 „ „ „ 16° C. „ 0,gr7405 „ „

100 Theile Wasser von 21° C. lösen 26,27 Theile Säure.

100 „ „ „ 16° C. „ 23,42 „ „

100 „ „ „ 16° C. „ 23,47 „ „

IV. Salze des Diaethoxalsäure.

1) Kalisalz. Eine wässrige Lösung der Diaethoxalsäure mit reinem Kalicarbonat genau neutralisirt liess nach längerem Stehen über Schwefelsäure einen farblosen, zähen, unter keinen Bedingungen zur Krystallisation zu bringenden Syrup zurück. — Auf Zugabe von Alkohol zu einer entnommenen Probe des Salzes löste sich dasselbe klar; als ca. das dreifache Volum Aether hinzugefügt war, entstand eine milchige Trübung. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich das Salz am Boden des Gefässes in öligen kleinen Tropfen abgeschieden. Eine Analyse des Salzes wurde nicht ausgeführt. Das Kalisalz der Diaethoxalsäure ist also nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

2) Ammoniaksalz. Eine concentrirte Säurelösung mit einem Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt, liess beim Stehen über Schwefelsäure eine farblose, stets sauer reagirende Krystallmasse. Erst nach mehrmaliger Zugabe von Ammoniaklösung gelang es, nach längerem Stehen über Aetzkalk eine neutral reagirende Salzmasse zu erhalten. Dieselbe, leicht löslich in Wasser und Alkohol, besteht aus grossen farblosen Tafeln.

3) Barytsalz. $C_{12}H_{22}O_6Ba + 5H_2O$. Dasselbe, als Ausgangspunkt für die Darstellung der Säure dienend, war, wie oben erwähnt, bei der Verseifung des Diaethoxalsäureaethylesters mit Barythydrat erhalten worden. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Salzlösung erhält man es in farblosen Krystallkrusten. Herr Prof. Dr. K. Haushofer hatte die Güte, einige grössere Krystalle zu untersuchen; derselbe theilt mir Folgendes mit:

Silber, Diaethylglycolsäure.

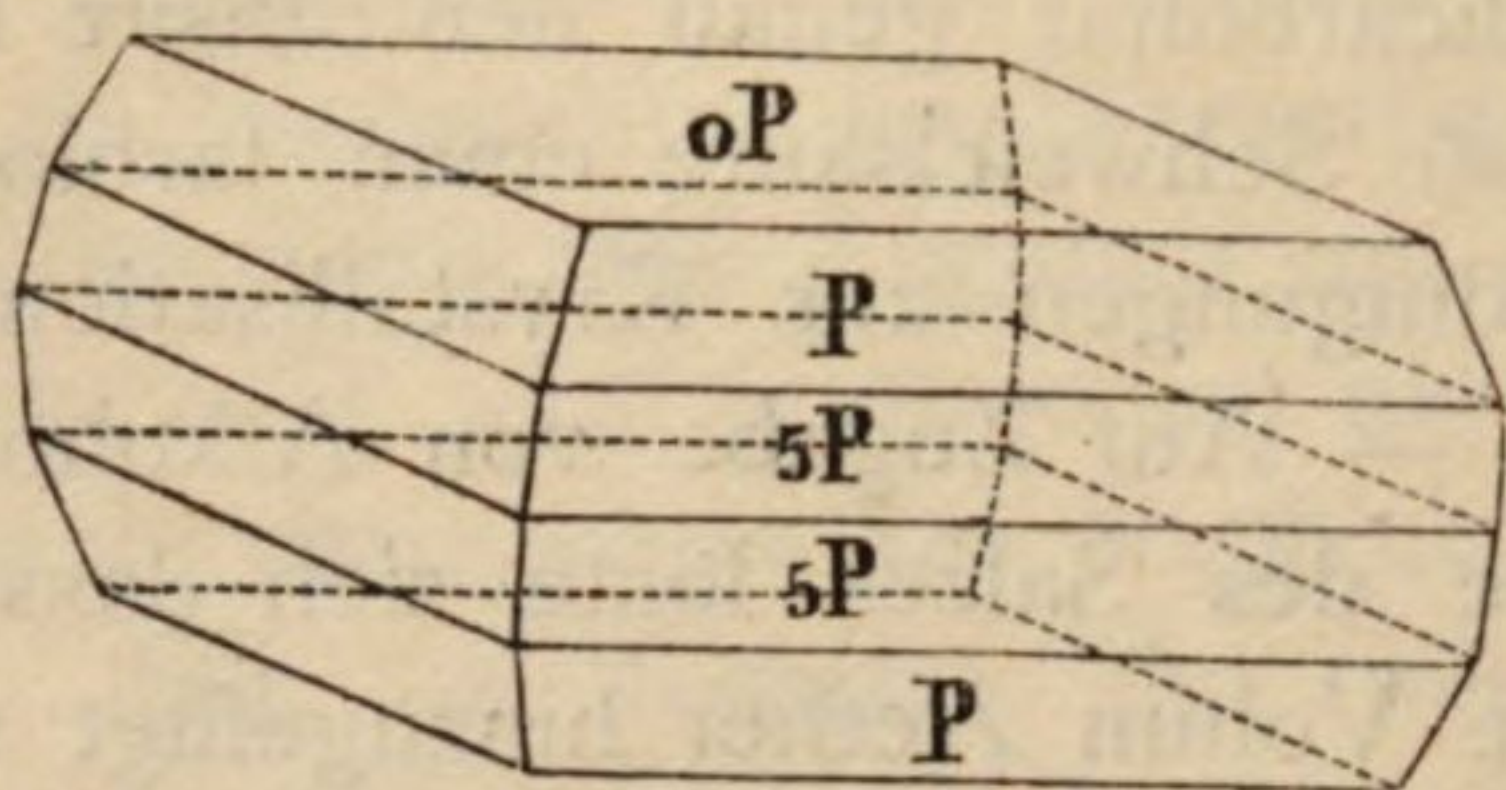
„Diaethoxalsaurer Baryt.

Rhombisch.

Verticalaxe: Makrodiagonale: Brachydiagonale =

1,6797 : 1 : 0,9683

Die zur Untersuchung vorgelegten Krystalle repräsentiren zwei Typen. Die einfacheren zeigen die in beistehender



Figur abgebildete Combination oP.P.5P, gewöhnlich tafelförmig durch Vorwalten der basischen Fläche. Die Flächen von P und 5P sind selten über 0,2 Mm. breit und in der Regel

durch oscillatorische Repetition der Combinationskanten gestreift. Die nachfolgenden Resultate der Messung konnten desshalb nur als Mittel aus zahlreichen Beobachtungen gewonnen werden und erreichen kaum mehr als Näherungswerth.

Gemessen: Berechnet:

P : oP =	112°30'	—
P (makrodiag. Polkante) =	96°50'	—
5P : oP =	96°58'	96°48'
5P : oP =	83° 7'	83°12'
5P (Randkante) =	167°—	166°24'

Die Krystalle besitzen ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel der basischen Fläche, z. Th. auch wohl polysynthetische Aggregation dieser Richtung entsprechend.

Die Neigung der Substanz zu gesetzmässiger Verwachsung tritt noch entschiedener bei der zweiten Kategorie von Krystallen hervor, welche von einer anderen Krystallisation herrührten. Leider war die Ausbildung derselben eine so unvollkommene, dass die genauere Bestimmung derselben einer späteren Untersuchung mit neuhergestellten Krystallen vorbehalten bleiben muss. Soviel konnte vorläufig mit Sicherheit ermittelt werden, dass bei diesen synthetischen

Krystallen, welche wahrscheinlich als Vierlinge zu deuten sind, die basischen Flächen zweier Individuen in eine Ebene fallen.

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften war nur zu ermitteln, dass die spitze Bisectrix im basischen Hauptschnitte liegen muss.“

Das Diaethoxalsaure Baryum, leicht löslich in Wasser und Alkohol, verändert sich beim Liegen an der Luft nicht, über Schwefelsäure jedoch verliert es schon sein sämtliches Krystallwasser.

Wasserbestimmung. 1) 0,874025 lufttrockenes Salz nahmen über Schwefelsäure ab: 0,870715, bei 100°—140° kein weiterer Verlust. 2) 0,877805 lufttrockenes Salz nahmen über Schwefelsäure ab: 0,871390.

Metallbestimmung. 0,873983 Substanz gaben nach dem Glühen 0,871595 BaCO₃ entspr. 0,871109 Ba.

Für C₁₂H₂₂O₆Ba + 5H₂O berechnet: Gefunden:

		1.	2.
C ₁₂ H ₂₂ O ₆ :	262 53,58	„	„
Ba:	137 28,02	27,85	„
5H ₂ O:	90 18,40	17,76	17,81
	489 100,00	—	—

Löslichkeitsbestimmung. 12,878300 Salzlösung von 19° C. gaben 2,874730 Salzurückstand bei 100° getrocknet. 100 Theile Wasser von 19° lösen also 23,88 Theile wasserfreies Barytsalz.

4) Kalksalz. C₁₂H₂₂O₆Ca + 2H₂O. Dieses Salz wurde erhalten durch Behandeln von Calciumcarbonat mit einer wässerigen Säurelösung. Vom Ueberschuss der ersteren nach vorhergehendem Erhitzen durch Filtriren getrennt, wurde das erhaltene Filtrat auf dem Wasserbade etwas eingeeengt. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure waren an den Wänden der Schale weisse, warzenförmige Gebilde entstanden; im Innern hatten sich farblose, fast 1 Ctm. lange, Säulen gebildet.

Das Diaethoxalsaure Calcium, leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt mit 2 Mol. H_2O , von denen es das eine schon über Schwefelsäure, das andere beim Trocknen bei 100^0 C. verliert. Beim weiteren Erhitzen bis 150^0 erleidet es keinen weiteren Verlust.

Wasserbestimmung. 1) $0,^{gr}2530$ lufttrockenes Salz nahmen beim Liegen über Schwefelsäure ab: $0,^{gr}0135$ entsprechend 5,33 Proc. (für 1 Mol. berechnet 5,62 Proc.) beim Trocknen bei 100^0 , in Summa $0,^{gr}0290$. 2) $0,^{gr}6545$ lufttrockenes Salz nahmen bei 100^0 ab: $0,^{gr}0745$.

Metallbestimmung. $0,^{gr}5204$ Substanz gaben $0,^{gr}1525$ $CaCO_3$ entsprech.: $0,^{gr}0610$ Ca — oder 11,72 Proc. Ca und $0,^{gr}0860$ CaO entsprech.: $0,^{gr}0614$ Ca oder 11,79 Proc. Ca.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_6Ca + 2H_2O$: Gefunden:

$C_{12}H_{22}O_6$:	262	77,51	1.	2.
Ca:	40	11,84	11,75	—
$2H_2O$:	36	10,65	11,46	11,38
	338	100,00	—	—

Löslichkeitsbestimmung. $2,^{gr}5410$ Salzlösung bei 22^0 C. gaben $0,^{gr}5540$ Salzlückstand bei 100^0 getrocknet.

100 Theile Wasser von 22^0 C. lösen also 27,88 Theile wasserfreies Kalksalz, resp. 31,20 Theile Kalksalz $+ 2H_2O$.

5) Magnesiumsalz. $C_{12}H_{22}O_6Mg$. Magnesiumcarbonat löst sich in einer wässerigen Säurelösung unter Aufbrausen. Beim Erhitzen der Salzlösung und einigem Eindampfen bilden sich weisse, voluminöse, käsige Ausscheidungen.

Zur Darstellung des Salzes wurde diaethoxalsaurer Baryt mit der genügenden Menge Magnesiumsulfat in stark verdünnter kalter Lösung zusammengebracht. Vom abgeschiedenen Baryumsulfat getrennt, wurde das Filtrat stark eingedampft, auf's Saugfilter gebracht und ausgewaschen.

Aus den Waschwässern erhält man beim Eindampfen weitere Mengen Magnesiasalz. Das diaethoxalsaure

Magnesium ist wasserfrei und stellt ein weisses, zartes, voluminöses, in Wasser schwer lösliches Pulver dar, das unter dem Mikroskop kleine Nadeln erkennen lässt.

Wasserbestimmung. 0,4395 lufttrockenes Magnesiumsalz erfuhren weder beim Stehen über Schwefelsäure, noch bei 100—130° einen Gewichtsverlust.

Metallbestimmung. 1) 0,4910 trockenes Salz gaben nach dem Glühen: 0,0725 MgO entsprechend: 0,0435 Mg. 2) 0,2110 Salz gaben nach dem Glühen: 0,0300 MgO entsprechend: 0,0180 Mg. 3) 0,1715 Salz gaben nach dem Glühen: 0,0245 MgO entsprechend: 0,0147 Mg.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_6Mg$:

Gefunden:

			1.	2.	3.
$C_{12}H_{22}O_6$:	262	91,61 Proc.	„	„	„
Mg:	24	8,39 „	8,86	8,53	8,57
	286	100,00	—	—	—

Löslichkeitsbestimmung. 23,3780 Salzlösung bei 22° C. gaben: 0,3035 Rückstand bei 100° getrocknet. 100 Thl. Wasser von 22° C. lösen 1,31 Thl. Magnesiasalz.

6) Zinksalz. $C_{12}H_{22}O_6Zn$. Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen einer Zinkacetatlösung mit der nöthigen Menge Diaethoxalsäure. Wendet man nicht zu verdünnte Lösungen an, so findet schon in der Kälte nach einiger Zeit eine Ausscheidung statt, die beim Schütteln, oder beim Reiben der Wände des Gefässes mit einem Glasstabe zunimmt. Beim Erhitzen und einigem Eindampfen erhält man bedeutende, weisse, voluminöse Niederschläge. Das diaethoxalsaure Zink enthält, lufttrocken, kein Krystallwasser, ist schwer löslich in Wasser — in kochendem schwerer als in kaltem — und fast ganz unlöslich in Alkohol und Aether. Das zarte, weisse, voluminöse, fettig anzufühlende Pulver hat viel Aehnlichkeit mit dem Magnesiumsalz und zeigt auch, wie dieses, unter dem Mikroskop kleine Nadeln. — Bei der Zersetzung des diaethoxalsauren Baryts mit Zinkacetat

erhält man ein Salz, dem hartnäckig Spuren von Baryt anhaften und nur sehr schwer durch Auswaschen von demselben zu trennen sind. Nach Frankland und Duppa a. a. O. krystallisirt das Zinksalz in „perlgänzenden Schuppen“. Geuther und Wakenroder erhielten, durch Zugabe von Zinkacetat zu einer kochenden wässerigen Säurelösung, ein Salz, bestehend aus „wavellitähnlichen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche lufttrocken Atlasglanz besitzen.“

Wasserbestimmung. 0,gr2680 lufttrockenes Zinksalz erfuhren beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 100—140° keinen Verlust.

Metallbestimmung. 1) 0,gr2585 bei 140° getrocknetes Zinksalz gaben nach dem Glühen 0,gr0645 ZnO entsprechend: 0,gr0517 Zn. 2) 0,gr2685 Salz bei 100° getrocknet gaben: 0,0675 ZnO entsprechend: 0,gr0542 Zn. 3) 0,gr1630 Salz bei 100° getrocknet gaben: 0,gr0405 ZnO entsprechend: 0,gr0325 Zn.

Für $C_{12}H_{22}O_6Zn$ berechnet:

Gefunden:

	1.	2.	3.
$C_{12}H_{22}O_6$: 262 80,12 Proc.	„	„	„
Zn: 65 19,87	20,00	20,19	19,94
327 99,99	—	—	—

Löslichkeitsbestimmung. 1) 17,7170 Salzlösung von 16,05 C. gaben nach dem Trocknen bei 100°: 0,gr0450 Salzlückstand. 2) 20,gr9380 Salzlösung von 16,05 C. gaben 0,gr0510 Salzlückstand bei 100° getrocknet.

100 Theile Wasser von 16,05 C. lösen: 0,gr255 Zinksalz
100 „ „ „ 16,05 C. „ 0,gr244 „

7) Kupfersalz. $C_{12}H_{22}O_6Cu$. Eine verdünnte Lösung von diaethoxalsaurem Baryt wurde mit der berechneten Menge Kupfersulfat versetzt. Als der Punkt der gegenseitigen Sättigung getroffen war, wurde vom Baryumsulfat getrennt das Filtrat zuerst auf dem Wasserbade, dann

weiter über Schwefelsäure abgedampft. Es blieb eine warzenförmige, schwach bläulich gefärbte Krystallmasse, die sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln, concentrisch um einen Mittelpunkt gruppiert, bestehend erwies. Das diaethoxalsaure Kupfer enthält kein Krystallwasser und ist löslich in Alkohol. Frankland und Duppa a. a. O. beschreiben dasselbe, ebenso wie oben durch Vermischen einer Barytsalzlösung mit Kupfersulfat erhalten, als unkrystallinisch, gummiartig, leicht löslich in Wasser.

Wasserbestimmung. $0,^{gr}1580$ Salz lufttrocken erfuhren beim Stehen über Schwefelsäure und bei $100-130^{\circ}$ keinen Verlust.

Metallbestimmung. $0,^{gr}3020$ Kupfersalz bei 100° getrocknet gaben nach dem Glühen $0,^{gr}0735$ CuO entsprechend: $0,^{gr}0587$ Cu.

Für $C_{12}H_{22}O_6Cu$ berechnet:

Gefunden:

$C_{12}H_{22}O_6$: 262 80,51

Cu: 63,4 19,49

„

19,44

325,4 100,00

Löslichkeitsbestimmung. $11,^{gr}0815$ Salzlösung von 20° C. gaben $0,^{gr}3680$ Rückstand bei 100° getrocknet. 100 Thl. Wasser von 20° C. lösen also: 3,43 Thl. Kupfersalz.

8) Silbersalz. $C_6H_{11}O_3Ag$. Eine wässrige Lösung von Diaethoxalsäure wurde mit Silbercarbonat im Ueberschuss zusammengebracht. Im Wasserbade kurze Zeit gelinde erwärmt, wurde, vom überschüssigen Carbonat getrennt, das neutral reagirende Filtrat über Schwefelsäure eingedampft. Trotzdem die Vorsicht gebraucht worden, die Salzlösung vor Licht geschützt aufzubewahren, zeigten hauptsächlich die Krystalle am Rande schwarze Färbung. Die drusenartigen grossen Gebilde im Innern waren dagegen farblos. Das diaethoxalsaure Silber enthält kein Krystallwasser, bis 100° erhitzt findet vollständige Zersetzung statt.

Nach Frankland und Duppa¹⁾ soll das Silbersalz der aus dem Diaethoxalsäuremethylester erhaltenen Säure nicht identisch sein mit dem aus dem Diaethoxalsäureaethylester entstandenen. Das aus letzterem Ester gewonnene Salz beschreiben sie a. a. O. als „in glänzenden Nadeln krystallisirend, die von einzelnen Mittelpunkten strahlig ausgehend, frei in der Schale emporragen und $\frac{1}{2}$ Atom Wasser enthalten, das bei 100° nicht ausgetrieben wird.“

Wasserbestimmung. 0,4960 lufttrockenes weisses Salz schwärzten sich bei 100° sofort. Der Gewichtverlust betrug 0,2305 entsprechend: 46,5 Proc.

Metallbestimmung. 1) 0,3075 Silbersalz lufttrocken gaben nach dem Glühen: 0,1390 Ag. 2) 0,1620 lufttrockenes Salz (die Kanten der Krystalle waren etwas geschwärzt) gaben nach dem Glühen: 0,0740 Ag.

Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$:

Gefunden:

$C_6H_{11}O_3$: 131 54,81

„ „

Ag: 108 45,19

45,23 45,67

239 100,00

— —

Löslichkeitsbestimmung. 4,0880 Salzlösung von 20° gaben nach dem Verdunsten über Schwefelsäure 0,1525 Rückstand. 100 Theile Wasser von 20° lösen also: 3,87 Theile Silbersalz.

V. Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Diaethoxalsäure.

Wie Erlenmeyer²⁾ beobachtet, findet beim Erhitzen der Gährungsmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf

¹⁾ Liebig's Annal. 135. 29.

²⁾ Zeitschrift für Chem. 1868, 343.

130° C. im zugeschlossenen Rohr ein Zerfallen derselben statt in Aldehyd und Ameisensäure. Wenn nun die Diaethoxalsäure einer analogen Spaltung fähig wäre, so müsste man neben Ameisensäure die Bildung von Propion erwarten.

Zur Ausführung eines Vorversuchs wurden gr. 6 Diaethoxalsäure mit etwa gr. 24 verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 120° C. erhitzt. Nach 6stündigem Erhitzen zeigten sich beide Körper anscheinend unverändert; die Diaethoxalsäure hatte sich nach längerer Zeit beim Erkalten in grossen Tafeln ausgeschieden. Nach furtherem 6stündigem Erhitzen bei derselben Temperatur zeigte sich Anfangs eine obere, braungelbe, ziemlich consistente Schicht; nach einigem Schütteln der Röhre jedoch erstarrte der gesamte Inhalt plötzlich zu einem Krystallbrei. Als in Summa während 24 Stunden, bei zuletzt bis 150° steigender Temperatur, erhitzt worden war, blieb der Röhreninhalt durch längeres Schütteln unverändert; die obere braungefärbte Schicht hatte ein öliges Ansehen. Beim Oeffnen der Röhre machte sich ein geringer Druck bemerkbar. Kohlensäure konnte in dem entweichenden Gase nicht nachgewiesen werden. Vom umgefüllten Röhreninhalt gab eine Probe der unteren Schicht, nach vorhergehender Neutralisation mit Natriumcarbonat, auf Zusatz von Quecksilberchlorid beim Erwärmen eine deutliche Reaction auf Ameisensäure.

Die ganze ursprüngliche untere, hauptsächlich aus verdünnter Schwefelsäure bestehende, dabei jedoch ätherisch riechende Schicht wurde zunächst der Destillation unterworfen. Das stark sauer reagirende Destillat erhielt wenige obenschwimmende Tropfen, und wurde mit der ursprünglich oberen, stark ätherisch riechenden Oelschicht vereinigt. Der Destillationsrückstand, ohne jeden Geruch, wurde später noch mit Aether behandelt; die abgehobene Aetherschicht hinterliess jedoch nach dem Verdunsten nicht den geringsten Rückstand.

Zu den beiden vereinigten Producten wurde hierauf Kalicarbonat gefügt. Es fand eine heftige Kohlensäureentwicklung statt, und da die Lösung sich erwärmte und ein Verlust an dem ätherisch riechenden Körper zu befürchten stand, wurde das Gefäß, in dem die Neutralisation vorgenommen wurde, mit kaltem Wasser gekühlt. Als endlich die Säure durch das hinzugefügte Kalicarbonat gesättigt war, schieden sich allmählig einige gelbbraun gefärbte, ätherisch riechende Tropfen über der Salzlösung ab. Durch eine Destillation gelang es, dieselben von letzterer zu trennen. Das Destillat enthielt dieselben farblos, auf der wässerigen Schicht schwimmend. Der Rückstand von der Destillation, die schwach gelblich gefärbten Kalizalze, war fast ohne jeden Geruch.

Es wurde zunächst zur näheren Untersuchung des erhaltenen Destillationsproductes geschritten. Dasselbe, stark angenehm riechend, neutral reagirend, wurde zur ferneren Abscheidung der öligen Tropfen mit Kalicarbonat behandelt. Die obere Schicht dann von der Salzlösung getrennt, wurde nach weiterem völligen Trocknen mit Kalicarbonat in einem kleinen Kölbchen der Destillation unterworfen. Die ganze erhaltene Menge, 0,^{gr}3 betragend, ging bei 99° C. über. — Durch den Siedepunkt und sonstiges Verhalten dieses Körpers war ich zu der Annahme berechtigt, dass derselbe identisch sei mit dem von Geuther und Wakenroder a. a. O. bei der Behandlung der Diaethoxalsäure mit Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Diaethylketon. Und in der That stimmten die Zahlen, die ich bei der Analyse erhielt, mit denen für das Propion berechneten überein.

0,^{gr}1655 Substanz über Chlorcalcium getrocknet gaben beim Verbrennen mit CuO: 0,^{gr}4215 CO₂ und 0,^{gr}1810 H₂O entsprechend: 0,^{gr}1149 C. und 0,^{gr}0201 H.

Berechnet für $C_5H_{10}O$:

C:	69,77
H:	11,53
O:	18,60
	100,00

Gefunden:

69,43
12,14
„ „
— —

Die oben erhaltenen Kalisalze wurden mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Es entstand sofort eine bedeutende milchige Trübung, dann zeigten sich nach einigem Schütteln zwei Ausscheidungen, von denen die eine, am Boden des Gefässes, aus Kaliumsulfat bestehend, auf Zusatz von etwas Wasser zur concentrirten Lösung sofort verschwand, die andere, obenschwimmende, ölige, gelblich gefärbte Tropfen, innerhalb kurzer Zeit zu einer fettartigen Masse erstarrte. Die mit Schwefelsäure übersättigte Salzmasse wurde jetzt mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, und hiermit so lange fortgeföhren, bis keine saure Reaction des Destillats mehr zu bemerken war. Hierbei wurde die Vorsicht gebraucht, das Destillationsrohr anfangs nicht zu kühlen, da die übergehenden öligen Tropfen im Innern des Rohres bei der Abkühlung sofort erstarrten. — Von den zwei gesondert aufgefangenen Destillaten enthielt das erstere, milchig trübe, nach kurzer Zeit farblose, obenschwimmend die fettartige Säure, die in bedeutend langen, glänzenden Nadeln bei einigem Stehen krystallisirte; das zweite Destillat, ohne jede Ausscheidung, reagirte stark sauer. Die im ersten Destillat ausgeschiedene Säure wurde durch Filtration getrennt und das erhaltene Filtrat mit dem zweiten Destillat vereinigt. Beide wurden dann gemeinschaftlich mit Aether behandelt. Die durch Filtration erhaltene Säure betrug: 1,^{gr}04. Die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Rückstände konnten nach längerem Stehen über Schwefelsäure nur theilweise zur Krystallisation gebracht werden; dieselben, 0,^{gr}4 betragend, liessen schon durch den stechenden Geruch

die Anwesenheit der Ameisensäure erkennen, die noch weiter mit Quecksilberchlorid nachgewiesen wurde. Die erhaltene feste Säure zeigte, mit Ausnahme des Schmelzpunktes — Frankland und Duppa gaben an $39,05^{\circ}\text{C.}$; ich fand 42° — alle jene Eigenthümlichkeiten, welche die von obigen Forschern bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Diaethoxalsäureaethylester, ferner von Geuther und Wakenroder bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Diaethoxalsäure erhaltene Aethylcrotonsäure kennzeichnet.

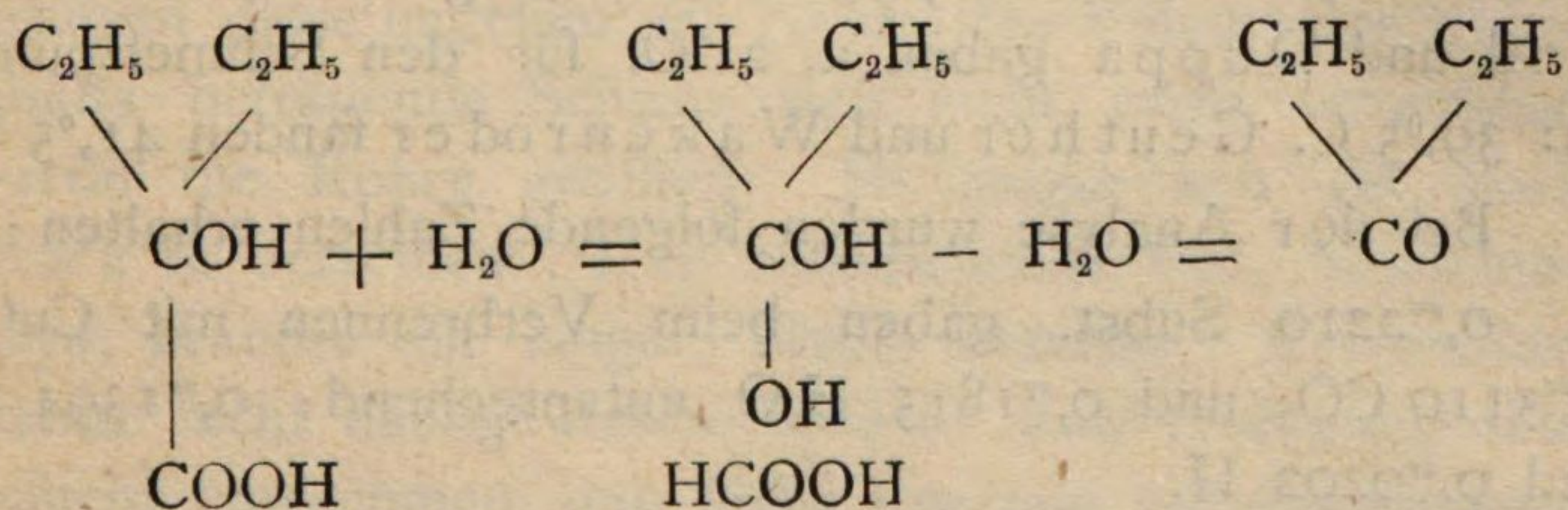
Bei Ausführung eines zweiten Versuchs, wo $8,8^{\text{gr}}$ Diaethoxalsäure mit $\text{gr. } 32$ verdünnter ($1 : 3$) Schwefelsäure in einem Rohr während $\text{ca. } 7$ Stunden auf 140°C. erhitzt wurden, war nach dieser Zeit der zwei Schichten bildende Inhalt auf keine Weise zum Erstarren zu bringen. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein sehr geringer Druck. Eine Prüfung des spärlich entweichenden Gases auf Kohlensäure ergab ein negatives Resultat; ebenso zeigte, wie beim ersten Versuch, eine der unteren Schicht entnommene, zuvor neutralisirte Probe beim Erwärmen Reduction des Quecksilberchlorids. Der Rückstand von der Destillation der ursprünglichen unteren Röhrenschicht mit Aether behandelt, liess nach Verdunsten des letzteren keinen Rückstand. Im Allgemeinen waren dies dieselben Erscheinungen wie beim ersten Versuch. Die ebenso wie dort erhaltenen Kalisalze der Destillation unterworfen, gaben zwei Destillate, von denen das erstere auf Propion verarbeitet eine Ausbeute von $1,8^{\text{gr}}$ vom Siedepunkt 99°C. ergab; aus dem zweiten konnte durch Zugabe von Chlorcalcium kein Propion abgeschieden werden. Das Destillat, von eigenthümlichem widerlichem Geruch, liess nach dem Ausziehen mit Aether einen sehr geringen, öligen, neutral reagirenden Rückstand, der zu einer näheren Untersuchung leider nicht genügte.

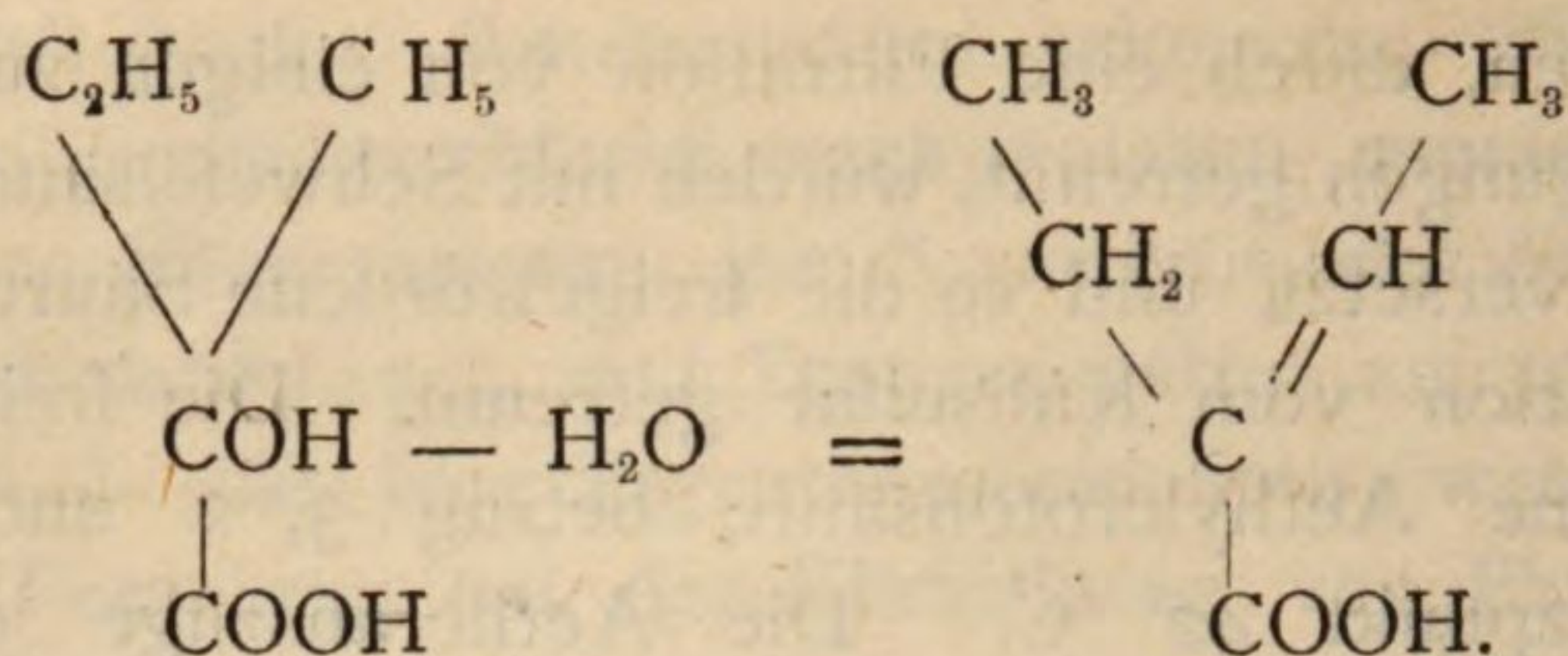
Die bei der Destillation zurückgebliebenen gelb gefärbten Kalisalze besaßen einen theerartigen Geruch.

Dieselben, durch eine Filtration von einigen zufälligen Verunreinigungen getrennt, wurden mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, und so die freigewordene Säure durch eine Destillation vom Kalisulfat getrennt. Die freiwillig ausgeschiedene Aethylcrotonsäure betrug 3,^{gr}2 und hatte den Schmelzpunkt 42° C. Die Aetherauszüge des Filtrats, starke Reaction auf Ameisensäure — welche dem erhaltenen Propion entsprechen musste — zeigend, wogen 0,^{gr}7.

Wenngleich nun die erhaltenen Producte auch diesmal nicht völlig der angewendeten Menge Diaethoxalsäure entsprachen, so mag dies zum Theil gelegen haben in der Bildung des neben dem Propion freilich nur in so geringer Menge entstehenden Körpers, dass derselbe beim ersten Versuch, wo nur kleinere Mengen der Diaethoxalsäure verwendet, vollständig übersehen worden war. Dieser bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf die Diaethoxalsäure entstehende Körper tritt jedenfalls hier nicht in solcher Menge auf, wie der bei Behandlung der Säure mit Chlorwasserstoffsäure neben dem Propion von Geuther und Wakenroder oder von mir bei der späteren Behandlung mit BrH beobachtete.

Die Zersetzung, welche die Diaethoxalsäure unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 130—140° C. erleidet, liesse sich etwa, wenn man von dem oben erwähnten Körper absieht, durch folgende Gleichungen ausdrücken:





Die bei diesen Versuchen erhaltene Aethylcrotonsäure ist im reinen Zustande krystallinisch, farblos, schwerlöslich in Wasser und besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Die Säure, fettartig anzufühlen, leicht sublimirbar, röthet in ihren Lösungen auch den wässrigen Lackmus stark und hat einen fettartigen, aber nicht im geringsten sauren Geschmack. In Aether und Alkohol leicht löslich, erhält man beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung derselben bedeutend grosse vierseitige Prismen, die auf Wasser gebracht, ähnlich dem Kampher stark rotiren. Auf Wasser, das eine Temperatur von ca. 30° C. hat, schwimmt die Säure als Oelschicht. Bei gewöhnlicher Temperatur weit stärker flüchtig als die Diaethoxalsäure, geht sie bei der Destillation sehr leicht mit den Wasserdämpfen über.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt sie leicht mit heller, starkleuchtender Flamme.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde als Mittel aus den verschiedensten Bestimmungen bei 42° C., der Siedepunkt bei 202° C. unter 720 Mm. Druck gefunden. Frankland und Duppa gaben a. a. O. für den Schmelzpunkt an: 39,°5 C. Geuther und Wakenroder fanden 41,°5 C.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,°2210 Subst. gaben beim Verbrennen mit CuO:
 0,°5110 CO₂ und 0,°1815 H₂O entsprechend: 0,°1394 C.
 und 0,°0202 H.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$:	Gefunden:
C: 63,16	63,08
H: 8,77	9,14
O: 28,07	—
100,00	—

VI. Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Diaethoxalsäure.

Wiewohl nach den Erfahrungen, welche Geuther und Wakenroder mit Chlorwasserstoffsäure und ich mit Schwefelsäure gemacht hatten, wenig Hoffnung vorhanden war, mit Bromwasserstoff die beabsichtigte Substitution des alkoholischen Hydroxyls der Diaethoxalsäure durch Brom zu erreichen, so wurden doch einige dahin zielende Versuche ausgeführt.

Gr. 3 Diaethoxalsäure wurden mit gr. 5 bei 0° gesättigter, aus Phosphorbromür erhaltener, reiner, farbloser Bromwasserstoffsäure in einer Einschmelzröhre während ca. 20 Stunden im Wasserbad erhitzt. Der Röhreninhalt fing sehr bald an sich gelb zu färben und es erfolgte, während diese Färbung stetig zunahm, die Ausscheidung einer dunklen, oberen Oelschicht. Als nach ca. 20stündigem Erhitzen diese ungefähr ein Achtel des Volums des Röhreninhalts betragende Schicht sich nicht mehr vergrößerte, wurde die Röhre geöffnet. Es zeigte sich ein starker Druck in derselben. Das entweichende Gas, Kohlenmonoxyd, brannte mit langer, blauer Flamme. Kohlendioxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Probe, der untern Schicht entnommen, gab keine Reaction auf Ameisensäure. Der umgefüllte, durch langsames Zufügen von Kalicarbonat neutralisirte Röhreninhalt wurde einer Destillation unter-

worfen. Die übergehenden, gelblich gefärbten, neutral reagirenden Tropfen von eigenthümlichem Geruche wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abermals destillirt. Das Thermometer stieg bei Anfang der Destillation rasch bis 100° , wo es sehr kurze Zeit stehen blieb, und ging dann allmählig bis 140° C. hinauf. Ausser diesem Destillationsproduct enthielten die der Destillation mit Wasserdampf unterworfenen Kalisalze, freilich in sehr geringer Menge, einen dunkelbraun gefärbten, an den Wänden des Kolbens festhaftenden harzartigen Körper, der in hervorragendem Maasse jenen dem Destillationsproduct eigenen Geruch besass. Die ganze Menge des bis 140° C. übergegangenen, leichtbeweglichen, bromfreien Körpers wurde zu einer Analyse verwendet.

0,^{gr}2665 Substanz gaben nach dem Verbrennen mit CuO: 0,^{gr}6445 CO₂ und 0,^{gr}2685 H₂O entsprechend: 0,^{gr}1758 C und 0,^{gr}0298 H.

Berechnet für C₅H₁₀O

Gefunden:

C: 69,77

65,97

H: 11,63

11,18

O: 18,60

—

100,00

—

Der Destillationsrückstand, die Kalisalze enthaltend, wurde nach einer Filtration mit verdünnter Schwefelsäure in Ueberschuss versetzt; hierauf einer Destillation unterworfen. Das erhaltene farblose, stark saure, bromfreie Destillat wurde mit Barythydrat gesättigt. Anfangs neutral reagirend, nimmt das Barytsalz beim Abdampfen mehr und mehr eine alkalische Reaction an: zur Krystallisation war dasselbe nicht zu bringen. Der gummiartige Rückstand besass beim Aufnehmen mit Wasser einen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch. Eine Analyse konnte der geringen Menge wegen nicht vorgenommen werden.

Dieser Versuch hatte also zunächst ergeben, dass, da sämmtliche bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure

auf die Diaethoxalsäure erhaltenen Producte bromfrei waren, eine Bromirung nicht stattgefunden hatte. Von den erhaltenen Körpern schien sich der neutral reagirende entschieden ketonartige in hervorragendem Maasse gebildet zu haben. Trotzdem die Analyse desselben Zahlen ergaben, die mit denen für das Diaethylketon berechneten nicht ganz übereinstimmten, so konnte man dennoch nach ihrem Verhalten zur Chlorwasserstoffsäure annehmen, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure die Diaethoxalsäure ebenfalls in Propion zerfallen würde. Das Minus in den erhaltenen Zahlen musste daher wohl darauf zurückzuführen sein, dass neben der Bildung des Propions noch die eines anderen kohlenstoff- und wasserstoffärmeren Körpers stattgefunden habe. — Von der durch die Behandlung der Kalisalze mit Schwefelsäure nach der Destillation erhaltenen Säure schien sich nur eine verhältnissmässig geringe Menge gebildet zu haben. Da nun die bei diesem ersten Versuch angewandte Menge Diaethoxalsäure zu gering, um über die entstandenen Körper ein sicheres Urtheil fällen zu können, so wurde derselbe Versuch unter Anwendung einer grösseren Menge Substanz wiederholt.

8 gr. Diaethoxalsäure wurden während 24 Stunden mit etwa gr. 10 reiner, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Wasserbad erhitzt. Die Schichtenbildung begann auch diesmal schon nach einigen Stunden, und als die Röhre geöffnet wurde, betrug die obere tiefschwarze Schicht ungefähr ein Achtel des Volums des Gesamtinhalts. Das unter starkem Druck entweichende Gas brennt mit langer, blauer Flamme. Der durch langsames Zufügen von Kalicarbonat neutralisirte Röhreninhalt liefert nach einmaliger Destillation ein Product, von dem die ersten farblosen, durch den Geruch an Propion erinnernden Antheile sehr leicht, die letzten, schwach gelblich gefärbt, von eigenthümlichem, an Muscatnuss erinnerndem Geruch, verhältnissmässig schwer übergehen und auch zum geringen Theil in

Wasser zu Boden sinken. Nach wiederholter Destillation mit grossen Mengen von Wasserdampf wird so noch ein zweites Product, freilich nur in sehr geringer Menge erhalten, aus wenigen öligen, gelbbraunen zu Boden sinkenden Tropfen bestehend; dasselbe zeigt in hervorragender Weise jenen eigenthümlichen oben erwähnten Geruch.

Die durch die erste Destillation des mit Kalicarbonat gesättigten Röhreninhalts erhaltenen Producte werden einer abermaligen Destillation im Wasserbad unterworfen. Mehr als die Hälfte der ganzen Oelschicht geht so über; ich will diesen Theil mit A, den Rückstand von der Destillation im Wasserbad mit B bezeichnen.

A: Das stark angenehm riechende, farblose, leicht bewegliche Destillat wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fractionirt. Die beiden erhaltenen Fractionen sind:

1) Fr. 90° — 105° farbloser Körper, alle Eigenschaften des Propions zeigend, giebt bei der Analyse folgende Zahlen:

0,gr2440 Substanz mit CuO verbrannt liefern: 0,gr6250 CO₂ und 0,gr2610 H₂O entsprechend: 0,gr1705 C und 0,gr0290 H.

Berechnet für C₅H₁₀O:

Gefunden:

C: 69,77

69,87

H: 11,63

11,88

O: 18,60

—

100,00

—

2) Fr. 105° — 140° schwach gelblich gefärbt, von etwas anderem Geruch als die vorige Fraction, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,gr1670 Substanz gab nach dem Verbrennen mit CuO: 0,gr3900 CO₂ und 0,gr1705 H₂O entsprechend: 0,gr1064 C und 0,gr0189 H.

Berechnet für C₅H₁₀O:

Gefunden:

C: 69,77

63,71

H: 11,63

11,32

O: 18,60

—

100,00

—

B: Der Rückstand von der Destillation im Wasserbad wurde über freiem Feuer weiter erhitzt. Das mit viel Wasser Anfangs übergehende Oel ist gelblich, schwimmt auf demselben und besitzt einen eigenthümlichen Geruch; nur zuletzt sehr schwierig übergehende geringe Parthien sinken im Wasser zu Boden. Nach dem Behandeln der ganzen Menge des Destillats mit Aether wurde die abgehobene ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, hierauf der Aether verdunstet. Der gelbgefärbte, eigenthümlich riechende Rückstand wurde durch Fraction in folgende Parthien zerlegt:

1) Fr. — 110^0 ist höchst unbedeutend, farblos, leicht beweglich, riecht stark und deutlich nach Propion.

2) Fr. $110-170$, schwach gelblich gefärbt, von eigenthümlichem Geruch, giebt bei der Analyse folgende Zahlen:

$0,^{gr}1185$ Substanz mit CuO verbrannt lieferten: $0,^{gr}2585CO^2$ und $0,^{gr}1180 H_2O$ entsprechend: $0,^{gr}0705$ und $0,^{gr}0131 H$.

Berechnet für $C_5H_{10}O$

Gefunden:

C:	69,77	59,49
H:	11,63	11,05
O:	18,60	—
	100,00	—

Bei der Destillation blieb ein geringer braungefärbter, ebenfalls leicht beweglicher Rückstand im Kölbchen, derselbe zeigt in hervorragendem Maasse jenen eigenthümlichen muscatnussähnlichen Geruch der Fr. $110-170$. — Da derselbe zu einer Analyse nicht genügte, so wurde derselbe längere Zeit mit Kalihydratlösung im Wasserbade erhitzt. In derselben Weise wurden jene bei der ursprünglichen Destillation der Kalisalze im zweiten Destillat zu Boden sinkenden oben erwähnten gelbbraunen wenigen Tropfen behandelt. Längerem Erhitzen im Wasserbade widerstanden dieselben. Durch eine Filtration von denselben getrennt, wurde die kalische Lösung nach dem Zusatz von über-

schüssiger Schwefelsäure mit Aether behandelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb in beiden Fällen neben einer sehr geringen Menge von öligen gelben Tropfen ein geringer, sauer reagirender, nicht zur Krystallisation zu bringender Rückstand. Derselbe, frei von jeder Spur von Schwefelsäure, gibt beim Zusatz von einem Tropfen Zinkacetatlösung nach dem langsamen Verdunsten auf dem Uhrglase keine unter dem Mikroskope wahrnehmbare charakteristische Ausscheidung. Eine weitere Untersuchung dieser erhaltenen Säure musste, da dieselbe in zu minimaler Quantität vorlag, unterbleiben.

Aus den bei diesem zweiten Versuch bei der Destillation von den Kalisalzen erhaltenen Producten ging nun hervor, dass dieselben zum grössten Theil aus Propion bestanden, dass gleichzeitig jedoch ein von letzterem durch seinen geringen Gehalt an C und H sich unterscheidender Körper gebildet habe.

Welche Formel demselben zukommt, lässt sich bei der geringen Menge von Substanz vor der Hand nicht entscheiden; da ferner ausser demjenigen des Propions kein constanter Siedepunkt beobachtet wurde, hat man keine Gewissheit, dass man es mit einem einheitlichen Körper zu thun hat.

Wie aus der Behandlung der im Kölbchen bei 170° C. zurückgebliebenen geringen Menge mit Kalihydrat hervorgeht, war dieselbe entschieden esterartiger Natur, vielleicht ein Vereinigungsproduct von Propion mit der bei der Behandlung der Diaethoxalsäure mit BH resultirenden Säure oder mit der Diaethoxalsäure selbst. — Möglicherweise steht der Körper in naher Beziehung zu dem bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Diaethoxalsäure, freilich dort in relativ weit geringeren Mengen erhaltenen Product und ferner vielleicht mit der von Geuther und Wakenroder a. a. O. bei Einwirkung von HCl auf Diaethoxalsäure neben dem Propion erhaltenen Substanz.

Die durch die Sättigung des ganzen Röhreninhalts mit Kalicarbonat, wie oben erwähnt, erhaltenen Kalisalze, welche bei der Destillation zurückgeblieben waren, wurden nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure mit Aether behandelt. Der ätherische Auszug stellt einen braunen, öligen, stechend nach Ameisensäure riechenden Syrup dar, der über Schwefelsäure nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Um denselben von zufällig anwesenden Spuren von Bromwasserstoff, welche in die Aetherschicht gelangt waren, völlig zu trennen, wurde aus demselben nach hinlänglichem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen im Wasserbad mit Silbercarbonat das Silbersalz dargestellt. Als die Lösung nicht mehr sauer reagirte, wurde dieselbe durch sofortige Filtration von dem zum sehr geringen Theil aus Bromsilber, zum weitaus grössten aus reducirtem Silber bestehenden, relativ bedeutenden Niederschlag getrennt; letzterer wurde noch wiederholt mit Wasser aufgekocht und die erhaltenen Filtrate mit dem obigen vereinigt. Beim Erkalten des so erhaltenen ersten Filtrats schied sich in demselben eine voluminöse, weiche, unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestehende Salzmasse ab. In derselben wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure das Silber bestimmt.

0,0155 Agsalz gaben nach dem Verbrennen: 0,0065 Ag
entsprechend: 41,94 Proc. Ag.

Die noch übrigen klaren Filtrate wurden mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und nach dem Entfernen des Chlorsilbers mit Aether ausgezogen. Der farblose, eigenthümlich stechend riechende ätherische Auszug ist auf keine Weise, weder durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure, noch durch Stellen in Kältemischung zur Krystallisation zu bringen. Die syrupöse Masse reagirte stark sauer, schwamm auf Wasser als Oelschicht und brachte auf Papier fettartige Flecken hervor. — Da wegen der geringen Menge der Säure eine Siedepunktsbestimmung

nicht möglich, so erschien unter den obwaltenden Umständen eine nochmalige Silbersalzdarstellung als das Vortheilhafteste.

Beim Behandeln der Säure unter Zusatz von Wasser mit Silbercarbonat im Wasserbad fand abermals eine beträchtliche Reduction statt. Die aus dem Filtrat nach längerem Stehen über Schwefelsäure erhaltene Salzmasse wurde einer gleichzeitig mit Metallbestimmung verbundenen Analyse unterworfen.

0,gr0305 Silbersalz gaben nach dem Verbrennen mit CuO im Schiffchen: 0,gr0425CO₂ und 0,gr0195H₂O entsprechend: 0,gr0116 C und 0,gr0021 H . . . und 0,gr0120 Ag.

Gefunden:

C: 38,03

H: 6,89

O: —

Ag: 39,34

Da die zu erwartende Bromsäure nicht erhalten werden konnte und die genauere Untersuchung der bei der Einwirkung von BrH entstehenden Producte eine zu grosse Menge von Diaethoxalsäure in Anspruch genommen hätte, so erschien es zweckmässiger, vorläufig weitere Versuche zu unterlassen.

VII. Oxydation der Diaethoxalsäure.

Um zunächst die bei der völligen Oxydation der Diaethoxalsäure entstehenden Säuren kennen zu lernen, brachte ich gr. 2 Diaethoxalsäure mit einem Oxydationsgemisch zusammen, das aus gr. 10 Kaliumdichromat, gr. 15 englischer Schwefelsäure und so viel Wasser bestand, dass eine Lösung von 10 Proc. Kaliumdichromat zur Verwendung kam. Beim Erwärmen der Mischung in

einem mit Kühler versehenen Kolben auf dem Wasserbad trat sofort gleichzeitig mit der Bildung von Propion eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung ein. Um die Oxydation jedoch zu Ende zu führen, war noch ca. 12stündiges Erhitzen über freiem Feuer nothwendig. Der grün gefärbte Kolbeninhalt, welcher nicht im Geringsten mehr nach Propion roch, wurde der Destillation unterworfen und diese wurde fortgesetzt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagierte. Das Destillat wurde mit Natriumcarbonat gesättigt, stark eingedampft, der Salzlückstand mit Schwefelsäure zersetzt und die so frei gewordenen Säuren mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verjagen des Aethers erhaltene Flüssigkeit wurde am aufstehenden Kühler in der Hitze fractionirt, mit frisch gefälltem Silbercarbonat gesättigt und in den erhaltenen Krystallisationen das Silber bestimmt.

1) $0,^{gr}2095$ Salz gab nach dem Verbrennen: $0,^{gr}1275$ Ag
entsprechend: 60,86 Proc. Ag.

2) $0,^{gr}1815$ Salz gab nach dem Verbrennen: $0,^{gr}1105$ Ag
entsprechend: 60,88 Proc. Ag.

3) $0,^{gr}2235$ Salz gab nach dem Verbrennen: $0,^{gr}1375$ Ag
entsprechend: 61,52 Proc. Ag.

4) $0,^{gr}5835$ Salz gab nach dem Verbrennen: $0,^{rg}3595$ Ag
entsprechend: 61,61 Proc. Ag.

5) $0,^{gr}3605$ Salz gab nach dem Verbrennen: $0,^{r}2255$ Ag
entsprechend: 62,55 Proc. Ag.

6) $0,^{gr}5055$ Salz aus der Mutterlauge ergab: $0,^{gr}3205$ Ag
entsprechend: 63,40 Proc. Ag.

Berechnet für propionsaures Ag: 59,67 Proc. Ag.

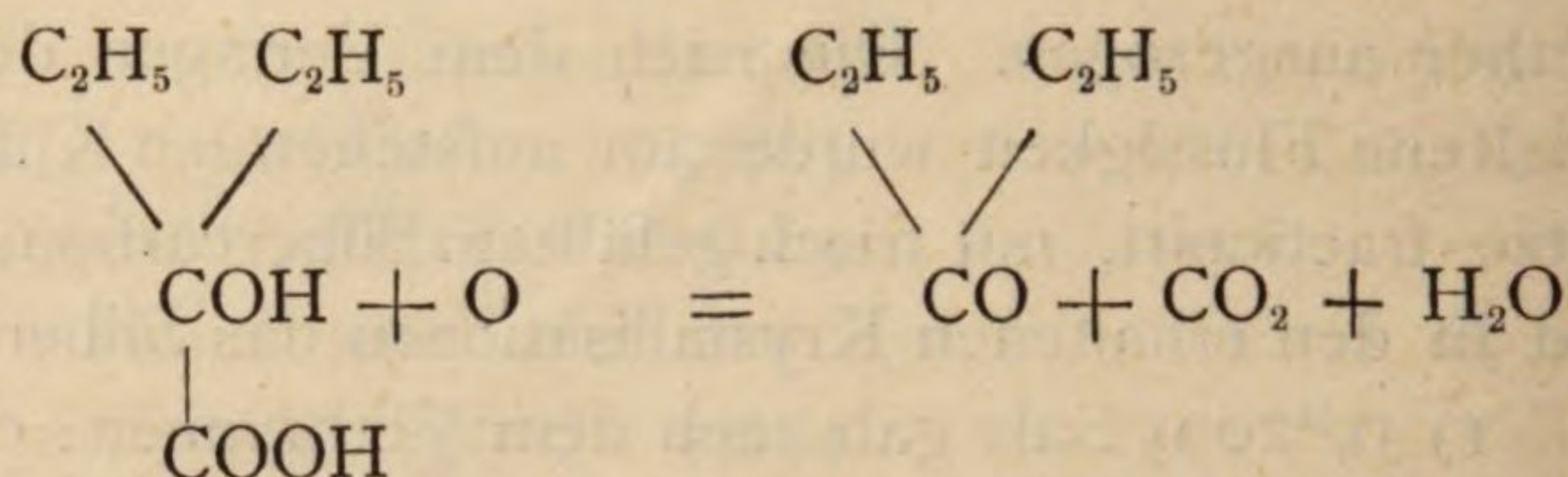
„ „ essigsaures Ag: 64,67 „ „

Die bei der Oxydation der Diaethoxalsäure schliesslich resultirenden Säuren sind hiernach Propionsäure und Essigsäure.

Dass der Prozess der Einwirkung des Oxydationsgemisches in zwei Phasen verläuft, lässt sich aus dem anfänglichen Auftreten des Propions schliessen, und wenn

man in Betracht zieht, dass dieses, wie wir oben gesehen haben, schon durch die verdünnte Schwefelsäure erzeugt werden kann und dass dabei zugleich Aethylcrotonsäure entsteht, so haben wir Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure erst als die Oxydationsproducte der genannten Spaltungsstücke der Diaethoxalsäure anzusehen.

Nach den Angaben von Chapman und Smith soll sich bei der Einwirkung von so viel Oxydationsgemisch, dass darin 1 Atomgewicht Sauerstoff auf 1 Mol. Gewicht Diaethoxalsäure zur Wirkung kommt, folgender Gleichung gemäss:

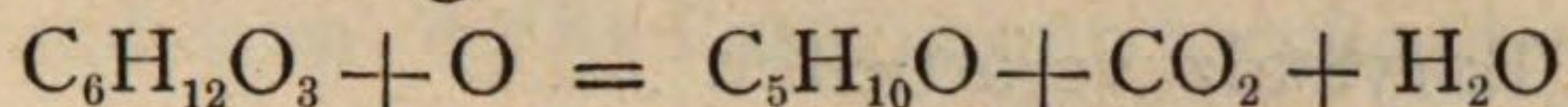


nur Propion und Kohlensäure bilden. Man müsste so auf 100 Thl. Diaethoxalsäure neben Kohlendioxyd und Wasser 65,1 Thl. Propion erhalten. Es kam mir nach dem oben Erwähnten nicht sehr wahrscheinlich vor, dass die Reaction in der That so glatt vor sich ginge. — Es wurden daher nachfolgende Versuche ausgeführt:

Versuch I: 3,^{gr}1 Diaethoxalsäure wurden mit einem Oxydationsgemisch, bestehend aus 2,^{gr}3 Kaliumdichromat (genau berechnete Menge), 4 gr. englischer Schwefelsäure und so viel Wasser, dass eine 10procentige Dichromatlösung zur Verwendung kam — wie auch bei den späteren Versuchen — in einem Kolben mit aufstehendem Kühler zusammengebracht. Nach ca. 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad war die Oxydation beendet. Es war hierbei die Vorsicht gebraucht worden, das Kühlrohr durch eine abwärts gehende lange Glasröhre mit einer, starke Kalihydratlösung haltenden Vorlage zu verbinden, um so durch eine zu heftige Kohlensäureentwicklung etwa mit übergerissenes Propion wieder aufzufangen. Die Destillation

des grügefärbten Kolbeninhalts wurde so lange fortgesetzt, als noch ölige Tropfen von Propion übergingen. Gleichzeitig mit und nach dem Propion ging eine sauer reagirende Flüssigkeit über, die näher zu bestimmen vorläufig der geringen Menge wegen nicht gelang. Das Destillat wurde mit Kaliumcarbonat übersättigt und die ölige Schicht in der Scheideburette von der wässrigen getrennt. Aus letzterem wurde durch Destillation noch eine geringe Menge des Ketons erhalten, das mit der Hauptportion vereinigt, nach dem völligen Trocknen, der Destillation mit eingesetztem Thermometer unterworfen wurde.

Die ganze Menge ging bei 99° C. über und betrug 0,^{gr}83.
— Da der Gleichung:



entsprechend gr. 2,0 hätten erhalten werden müssen, so war zu vermuthen, dass ein Theil der Diaethoxalsäure unoxydirt geblieben war. Es wurde desshalb der Inhalt des Oxydationskolbens mit Aether ausgezogen. Schon der erste ätherische Auszug liess eine bedeutende Krystallisation zurück; dieselbe zeigte nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 80,°5, war also unveränderte Diaethoxalsäure.

Versuch II. Auf gr. 3,0 Diaethoxalsäure wurde diesmal ein kleiner Ueberschuss des Oxydationsmittels: 2,^{gr}5 Kaliumdichromat — statt 2,^{gr}2, — 4,^{gr}5 englischer Schwefelsäure mit Wasser, wie beim ersten Versuch verdünnt, verwendet. Die Erscheinungen waren dieselben wie oben. Propion vom Sp. 99° wurde erhalten: 0,^{gr}80. Die mit und nach dem Propion übergelende Säure konnte auch diesmal nicht genauer bestimmt werden, da ein erhaltenes Barytsalz zur Analyse nicht genügte. Dasselbe reagirte alkalisch und war schwierig zum Krystallisiren zu bringen. Der Aetherauszug aus der Chromalaunlösung zeigte wiederum bedeutende Krystallisationen vom Sp. 80,°5. Nach dem Verdunsten des Aethers machte sich ein stechender, an Essigsäure erinnernder Geruch bemerkbar.

Versuch III: Dieser Versuch wurde hauptsächlich unternommen, um die bei der Destillation nach dem Propion übergehenden Säuren näher kennen zu lernen. Es wurde verwendet auf gr. 9 Diaethoxalsäure ein Oxydationsgemisch von 7,^{gr}2 Kaliumdichromat gr. 12 englische Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, wie bei den vorigen Versuchen. Nach völliger Oxydation wurde das Propion in eine Vorlage mit Kalicarbonatlösung aufgefangen. Dasselbe betrug diesmal nach völligem Trocknen 2,^{gr}9 vom Siedepunkt 99°.

Sobald das sämtliche Keton übergegangen, wurde die Vorlage gewechselt und unter Zugabe von Wasser die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Uebergehende nicht mehr saure Reaction zeigte. Das letztere Destillat wurde auf Barytsalz verarbeitet.

Nach längerem Stehen über Schwefelsäure wurde so neben einer geringen Menge eines zähen gelblichen Syrups eine körnige, weisse, schwach alkalisch reagirende Krystallisation erhalten. Dieselbe, von dem Syrup durch Absaugen getrennt, wurde zur Analyse verwendet:

0,^{gr}4905 lufttrockenes Barytsalz erfuhren beim Trocknen bei 100° einen Gewichtverlust von 0,^{gr}0290, letztere entsprechen 5,9 Proc. H₂O. Bei weiterem Erhitzen bis 130° kein weiterer Verlust.

0,^{gr}3870 bei 130 getrocknetes Barytsalz gaben beim Verbrennen 0,^{gr}2490 BaCO₃ entsprechend: 0,^{gr}1732 Ba oder 44,76 Proc. Ba.

für essigsauen	Baryt	H ₂ O frei	53,73	Proc.	Ba.
„ propionsauen	„	berech.	48,41	„	„
„ aethylcrotonsauen	„	berech.	37,74	„	„

Der Rückstand im Oxydationskolben gab auch diesmal beim Ausziehen mit Aether eine sehr beträchtliche Krystallisation vom Schmelzpunkt 80° C. Da, nach einem früheren Versuch, bei der Destillation einer wässrigen Diaethoxalsäurelösung eine geringe Menge der Säure mit den Wasser-

dämpfen übergeht und durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Diaethoxalsäure Aethylcrotonsäure entstehen kann, welche mit den Wasserdämpfen leicht übergeht, da zuletzt das Propion bei der Oxydation in Essigsäure und Propionsäure zerfällt, deren Anwesenheit auch schon durch den stechenden Geruch beim Erkalten des Kolbeninhalts nach der ersten Destillation sich zu erkennen gab, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass das erhaltene Barytsalz aus einem Gemisch von essigsaurem, propionsaurem, aethylcrotonsäurem und diaethoxalsäurem Baryt bestand.

Was die Ausbeute an Propion in diesen drei Versuchen betrifft, so wurden erhalten bei Anwendung von

3, ^{gr} I	Diaethoxalsäure:	0, ^{gr} 83	Propion	entsprechend	26,8	Proc.
3, ^{gr} O	„	0, ^{gr} 80	„	„	26,7	„
9, ^{gr} O	„	2, ^{gr} 90	„	„	32,2	„

Der Formel: $C_6H_{12}O_3 + O = C_5H_{10}O + CO_2 + H_2$ entsprechen: 65,1 Proc. Propion.

Die Angabe von Chapman und Smith,¹⁾ nach welcher 1 Mol. Gew. Diaethoxalsäure bei Einwirkung von 1 Atom Gew. Sauerstoff sich vollständig glatt spalte in Propion, Kohlensäure und Wasser, kann ich daher nicht bestätigen.

Das durch die Oxydation erhaltene Propion besitzt alle von Chapman und Smith a. a. O. erwähnten Eigenschaften. Es ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte — wie bei Versuch III erhalten — leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Wasser. Auf Zusatz von Chlorcalcium oder Kalicarbonat zu letzterer Lösung erfolgt nicht völlige Abscheidung des Propions, denn bei der Destillation der getrennten wässerigen Schichten erhält man

¹⁾ Chem. Centralblatt 1867, 753.

noch immer geringe Mengen des Ketons. An der Luft verflüchtigt es sich sehr rasch. Den Siedepunkt des Propions fand ich unter 721 Mm. Druck bei 99° C. Chapman und Smith gaben 101 bei ? Mm. Druck an. Das spezifische Gewicht fand ich bei 0° C = 0,8186, bei 20° C = 0,8070, Chapman und Smith führen an bei 0° C. = 0,8145, bei 15° C = 0,8015.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,gr1435 Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO: 0,gr3659 CO₂ und 0,gr1570 H₂O entsprechend: 0,gr0998 C und 0,gr0174 H.

Berechnet für C₅H₁₀O:

C: 69,77
H: 11,63
O: 18,60

100,00

Gefunden:

69,54
12,12

—

—

Bei der Oxydation zerfällt das Propion, wie dies schon aus den oben erhaltenen Resultaten bei der völligen Oxydation der Diaethoxalsäure hervorgeht, in Essigsäure und Propionsäure.

1,gr1 Propion vom Sp. 99° , mit einer 10procentigen Dichromatlösung (3 Mol. O entsprechend) in einem Kölbchen mit aufstehendem Kühler auf freiem Feuer während ca. 12 Stunden erhitzt, gab nach der Destillation Säuren, aus denen durch fractionirte Fällung mit Silbercarbonat folgende Salze erhalten wurden:

1) 0,gr3780 Silbersalz gab nach dem Verbrennen:

0,gr2325 Ag entspr.: 61,51 Proc. Ag.

2) 0,gr2825 Silbersalz gab nach dem Verbrennen:

0,gr1740 Ag entspr.: 61,59 Proc. Ag.

3) 0,gr4590 Silbersalz gab nach dem Verbrennen:

0,gr2835 Ag entspr.: 61,76 Proc. Ag.

4) 0,gr4370 Silbersalz gab nach dem Verbrennen:

0,gr2710 Ag entspr.: 62,01 Proc. Ag.

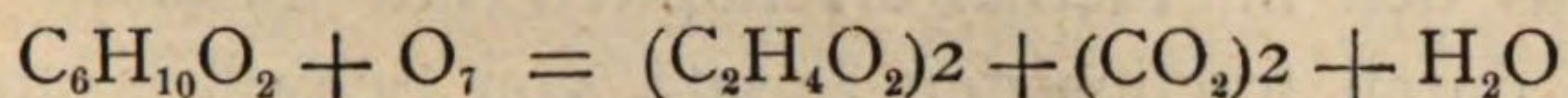
5) 0,^{gr}2205 Silbersalz aus der Mutterlauge gab: 0,^{gr}1385
Ag entspr.: 62,81 Proc. Ag.

Berechnet für essigsaures Silber: 64,67 Proc. Ag.

„ „ propionsaures „ 59,67 „ „

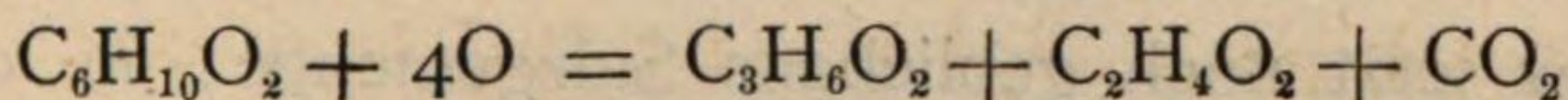
VIII. Oxydation der Aethylcrotonsäure.

Nach Chapman und Smith¹⁾ zerfällt die Aethylcrotonsäure folgender Gleichung entsprechend in Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasser:



Von den übrigen Säuren der Fettsäurereihe konnten die genannten Forscher in den Oxydationsproducten keine weitere nachweisen.

Zur Aufklärung der bei der Oxydation der Diaethoxal-säure verlaufenden Prozesse war es von Interesse, zu erfahren, ob bei Einwirkung von weniger Sauerstoff vielleicht die Bildung noch einer anderen Säure neben der Essigsäure, etwa nach folgender Gleichung:



vor sich ginge. Es wurden desshalb 1,^{gr}93 Aethylcroton-säure mit einer 10 procentigen Dichromatlösung, 4 Atom Gew. zur Oxydation verwendbarer Sauerstoff im Kolben mit aufstehendem Kühler zunächst einige Zeit im Wasserbad erhitzt. — Die Oxydation begann sofort unter starker Kohlensäureentwicklung, wurde jedoch erst durch längeres Erhitzen über freiem Feuer zu Ende geführt. Als so nach ca. 30stündigem Kochen keine Kohlensäureentwicklung mehr zu beobachten war, wurde der Kolbeninhalt

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 106. 248.

unter Einleiten von Wasserdampf der Destillation unterworfen. Einige geringe ölige Tropfen, die beim Aufkochen der grüngefärbten Flüssigkeit gegen Ende der Oxydation noch im Vorstoss zu bemerken waren, schienen sich in dem Destillat gelöst zu haben. Dasselbe wurde zu drei-viertel mit Natriumcarbonat gesättigt, mit Aether behandelt.

Der ätherische Auszug, stechend nach Essigsäure riechend, enthält Anfangs ölige Tropfen, die nach längerem Stehen über Schwefelsäure eine krystallinische Beschaffenheit annehmen und ihrem ganzen Habitus gemäss als unveränderte Aethylcrotonsäure sich zu erkennen gaben.

Aus den mit Aether erschöpften Natriumsalzen wurden hierauf durch fractionirten Zusatz von Schwefelsäure neue Mengen von Säure freigemacht, mit Aether ausgezogen und in Silbersalze verwandelt.

- 1) 0,^{gr}0710 Silbersalz der ersten durch Schwefelsäure erhaltenen Fraction gab nach dem Verbrennen:
0,^{gr}0440 Ag entspr.: 61,97 Proc. Ag.
- 2) 0,^{gr}1040 Silbersalz aus der Mutterlauge von 1 gab:
0,^{gr}0655 Ag entspr.: 62,98 Proc. Ag, berechnet für propionsaures Ag: 59,67 Proc. Ag.

Das jetzt noch gebliebene Salzgemenge, in dem ungefähr die Hälfte der durch die Destillation erhaltenen Säuren noch an Natron gebunden war, wurde mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Aus den aetherischen Auszügen wurden Silbersalze dargestellt, die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

- 1) 0,^{gr}0780 Silbersalz gab nach dem Verbrennen:
0,^{gr}0500 Ag entspr.: 64,10 Proc. Ag.
- 2) 0,^{gr}1585 Silbersalz gab nach dem Verbrennen:
0,^{gr}1020 Ag entspr.: 64,35 Proc. Ag.
- 3) 0,^{gr}2635 Silbersalz gab nach dem Verbrennen:
0,^{gr}1700 Ag entspr.: 64,52 Proc. Ag.

4) 0,^{gr}1620 Silbersalz aus der Mutterlauge gab: 0,^{gr}1045
Ag entspr.: 64,50 Proc. Ag.

Berechnet für aethylcrotonsaures Ag: 48,87 Proc. Ag.

„ „ propionsaures „ 59,67 „ „

„ „ essigsaures „ 64,67 „ „

Aus meinen Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, dass auch bei beschränkter Oxydation der Aethylcrotonsäure Essigsäure gebildet wird. Es bleibt aber noch zweifelhaft, ob neben dieser auch Propionsäure entsteht. Man könnte ohne Weiteres den bei der Analyse der ersten Silbersalze zu niedrig gefundenen Silbergehalt auf Rechnung noch vorhandener Aethylcrotonsäure setzen, wenn nicht der erste Aetherauszug aus dem zu dreiviertel mit Soda gesättigten Säuregemisch schon den deutlichen Geruch der niederen Fettsäuren und dabei Aethylcrotonsäure enthalten hätte. Es scheint hiernach unzweifelhaft, dass die letztere Säure von den Fettsäuren ausgetrieben wird. Man muss somit vor der Hand die Frage noch offen lassen, ob der gefundene geringe Silbergehalt nicht am Ende doch von propionsaurem Silber herrührte. — Leider fehlte es mir an Material, um den Versuch mit einer grösseren Menge Aethylcrotonsäure zu wiederholen.

IX. Trockene Destillation der Diaethoxalsäure.

Dass die Diaethoxalsäure bei monatelangem Liegen über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust erleidet, hatte ein früherer Versuch ergeben. Da jedoch dieser Gewichtsverlust auch beim blossen Liegen der Säure an der Luft entstand, ferner die Säure, welche über Schwefelsäure an Gewicht verloren hatte, stets denselben Schmelzpunkt zeigte

und sich überhaupt in ihren sonstigen Eigenschaften als unveränderte Diaethoxalsäure zu erkennen gab: so musste man annehmen, dass nur eine einfache Verflüchtigung, und nicht etwa eine Anhydridbildung stattgefunden habe.

Wislicenus¹⁾ hat nachgewiesen, dass die Milchsäure über Schwefelsäure eine stetig zunehmende Anhydridbildung erfährt, die bei Anwendung einer höheren Temperatur bei der trockenen Destillation neben der des Lactids in schnellerer Weise von statten geht.

Es war desshalb von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die Diaethoxalsäure bei einer sogenannten trockenen Destillation sich verhalten würde.

Einige Grammes Diaethoxalsäure wurden in einer kleinen, mit abgekühlter Vorlage versehenen Retorte im Oelbade erhitzt. Bei ca. 110°C . — Temperatur des umgebenden Oelbades — war der Retorteninhalt völlig flüssig; bei dieser Temperatur wurden einige wässerige, neutral reagirende Tropfen im Retortenhals beobachtet. Die eigentliche Destillation begann erst bei 220°C . und war bei 240°C . im besten Gange. Ein geringer in der Retorte gebliebener Rückstand krystallirte bald und zeigte einen Schmelzpunkt von $79,05-80^{\circ}$. Ebenso bildeten sich nach längerem Stehen der Retorte im Halse derselben farblose Krystallkrusten, die aus langen Nadeln bestanden. Das Destillationsproduct war bis auf geringe an den Wänden der Vorlage haftende Krystallbildungen syrupös und besass einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

Beim Stehen in der Kälte fand keine Veränderung statt; erst nach längerem Verweilen über Schwefelsäure im Exsiccator hatten sich grosse Tafeln ausgeschieden, dieselben zeigten, gerade wie die Retortenrückstände, den Schmelzpunkt $79,05-80^{\circ}$, waren also zweifellos unveränderte Diaethoxalsäure. Ueber den im Exsiccator ausgeschiedenen

¹⁾ Liebigs Annal. 164, 181.

Krystallen befand sich ein sauer reagirender Syrup, der, durch vorsichtiges Abgiessen von ersteren getrennt, wieder über Schwefelsäure gestellt wurde. Es schieden sich so abermals, jedoch nur wenig Krystallbildungen vom Schmelzpunkt 80° ab. Der flüssige Theil, durch Abgiessen von den Krystallen getrennt, war bald nach mehrmaligem Wiederholen obiger Operationen auf keine Weise mehr zur Krystallisation zu bringen. Derselbe schwamm auf Wasser als Oelschicht und besass einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Er wurde zunächst unter Zugabe von etwas Wasser mit Kalicarbonat in der Wärme, wobei eine ziemlich starke Kohlensäureentwicklung stattfand, gesättigt. Die concentrirte neutrale Kalisalzlösung zeigte, wenn auch nur schwach, jenen dem ursprünglichen Destillationsproduct eigenthümlichen, aromatischen Geruch und wurde desshalb versuchsweise mit Aether behandelt. Da jedoch nach dem Verdunsten des Aethers kein Rücksand blieb, so wurden behufs weiterer Untersuchung der an Kali gebundenen Säure die Kalisalze nach Verdunsten des Aethers fractionirt mit Schwefelsäure versetzt. Die so erhaltenen einzelnen ätherischen Auszüge zeigten unter sich genau dasselbe Verhalten; vor allen Dingen konnte keiner derselben krystallinisch erhalten werden. Da eine Siedepunktsbestimmung der gesammten sauer reagirenden Fractionen, der geringen Menge wegen, vorläufig nicht auszuführen gewesen wäre, so wurde aus den vereinigten Auszügen, unter Zugabe von etwas Wasser, mit Silbercarbonat das Silbersalz dargestellt. Von etwas beim Kochen reducirtem Silber getrennt, schied sich Anfangs im Filtrat eine weisse, aus kleinen Nadeln bestehende Salzmasse ab, die sich jedoch, als der auf dem Filter gebliebene Niederschlag noch einige Male mit Wasser ausgekocht wurde, in den Waschflüssigkeiten bald wieder löste. Von dem beim Eindampfen über Schwefelsäure sich später wieder ausscheidenden Salze wurde eine Analyse ausgeführt.

0,3730 trockenes Salz gaben nach dem Verbrennen mit CuO im Schiffchen: 0,4435 CO₂ und 0,1455 H₂O entsprechend: 0,1209 C und 0,0161 H.. und 0,1805 Ag metall.

Berechnet für C ₆ H ₉ O ₂ Ag	Gefunden
C: 32,58	32,41
H: 4,07	4,32
O: 14,48	—
Ag: 48,87	48,39
100,00	—

Dieser Vorversuch hatte also zunächst ergeben, dass aus den Producten der trockenen Destillation der Diaethoxalsäure diese Säure selbst und das Silbersalz einer Säure von der Zusammensetzung der Aethylcrotonsäure erhalten werden konnte.

Behufs Darstellung grösserer Mengen des Destillationsproductes wurden zunächst gr. 10,0 völlig trockene Diaethoxalsäure in einer kleinen Retorte im Oelbade der Destillation unterworfen. Das Thermometer reichte diesmal in die Säure.

Bei 90° C. fing die Säure theilweise zu sublimiren an, bei 92° war dieselbe flüssig. Das Thermometer stieg allmählig. Bei 170—180° waren im Retortenhals einige neutral reagirende Tropfen (H₂O) zu bemerken. Der Retorteninhalt kochte bei 205° und die Destillation ging bei 212°—220° von statten. Bei 230° war dieselbe beendet. Ein geringer braunschwarzer Rückstand in der Retorte, nach einigem Stehen zum Theil krystallisirend, erwies sich durch den Schmelzpunkt als unveränderte Diaethoxalsäure. Das erhaltene Destillat, anfangs flüssig und verschiedene Schichten bildend, betrug 9,7 und besass, wie früher, aromatischen Geruch. Nach einigem Stehen begann Ausscheidung von Krystallen, die nach ca. 24stündigem Stehen über Schwefelsäure bedeutend zugenommen hatte. Wie früher wurde die flüssige Säure öfter abgegossen, bis end-

lich ein öliges Product erhalten wurde, das nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure keine Krystallbildung mehr zeigte.

Sämmtliche krystallinisch ausgeschiedenen Antheile, ca. gr. 6 betragend, zeigten den Schmelzpunkt 80° C., waren also Diaethoxalsäure. Dieselben wurden später zu weiteren Destillationen benutzt. Bei diesen wandte ich eine Retorte an, deren Hals knieförmig gebogen war, wodurch ich eine bessere Ausbeute an dem flüssig bleibenden Product erzielte; jedoch konnte das Auftreten grosser Mengen Diaethoxalsäure (40 - 50 Proc.) auch hiedurch nicht vermieden werden.

Wenngleich die beim Vorversuch erhaltene Silbersalzanalyse mit der Formel $C_6H_9O_2Ag$ nahezu übereinstimmende Werthe geliefert hatte, so war immerhin der Fall denkbar, dass das bei der Destillation gewonnene ursprüngliche flüssige Product ein Anhydrid enthalten habe, welches dann bei längerem Stehen unter Aufnahme des mit übergegangenen Wassers wieder in Diaethoxalsäure verwandelt werden konnte. Ein Esteranhydrid konnte in dem schliesslich flüssig gebliebenen Antheil des Destillats nicht mehr vorhanden sein, da sonst durch Kochen des neutralen Kalisalzes die Diaethoxalsäure hätte regenerirt werden müssen, was nach dem bei der Analyse des Silbersalzes erhaltenen zu hohen Procentgehalt für C — diaethoxalsaures Ag erfordert: 45,2 Proc. C — nicht angenommen werden kann. Auch zeigte eine geringe Parthie des flüssigen Productes, mit Natriumcarbonatlösung genau neutralisirt, nach längerem Kochen in wässriger Lösung nicht die geringste saure, sondern im Gegentheil alkalische Reaction.

Es blieb daher nur noch der Fall zu entscheiden, ob die flüssig bleibende Substanz nicht am Ende das Anhydrid der Aethylcrotonsäure sei. Zu dem Zweck brachte ich gr. 2,0 des flüssigen, nach wochenlangem Verweilen über

Schwefelsäure nicht mehr krystallisirenden Products in einer kleinen Einschmelzröhre mit ca. dem fünffachen Volum Wasser zusammen, und erhitzte ungefähr einen Tag lang bei 100°. Nach Zugabe von Wasser schien eine geringe Mischung des öligen, obenschwimmenden Productes mit der wässrigen unteren Schicht statt zu finden. Durch Schütteln entstand eine milchige Trübung, die beim Erwärmen jedoch bald wieder verschwand. Eine bedeutendere Lösung der Oelschicht in Wasser war nicht eingetreten, denn nach dem Erhitzen im Wasserbad hatte das Volum der oberen Schicht kaum merklich abgenommen. Die Röhre wurde geöffnet und die abgehobene Oelschicht nach längerem Verweilen über Schwefelsäure, wobei sie nicht die geringste Spur von Krystallbildung zeigte, einer Analyse unterworfen.

0,gr2620 Substanz mit CuO verbrannt gaben:

0,gr6000 CO₂ und 0,rg2140 H₂O oder 0,gr1636 C und 0,gr0238 H.

Berechnet für C₆H₁₀O₂

Gefunden:

C: 63,16

62,44

H: 8,77

9,09

O: 28,07

—

100,00

—

Da die Substanz ihre ölige Beschaffenheit nicht verloren hatte, aber bei der Analyse — eine Analyse des öligen vorher nicht mit Wasser behandelten Products hatte ergeben: C: 61,13 Proc., H: 9,24 — Zahlen lieferte, welche sich den für die Formel C₆H₁₀O₂ berechneten sehr näherten, so konnte nicht angenommen werden, dass das Anhydrid der Aethylcrotonsäure bei der trockenen Destillation der Diaethoxalsäure entstanden war. — Beim Zusammenbringen des öligen, über Schwefelsäure nicht mehr krystallisirenden Products mit Wasser war, wie oben bemerkt, eine geringe Mischung der oberen mit der unteren wässrigen Schicht zu bemerken gewesen. Letzere zeigte später stark saure Reaction. Beim Eindampfen derselben auf dem Wasserbad

blieb ein geringer Rückstand, der nach kurzer Zeit über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte und durch den Schmelzpunkt sich als Diaethoxalsäure zu erkennen gab.

Das Resultat der obigen Analysen liess sich jetzt leicht daraus erklären, dass die ölige, zur Verbrennung verwendete Säure noch geringe Mengen von Diaethoxalsäure in Lösung enthalten habe: es war jedoch anzunehmen, dass es durch öfters wiederholtes Waschen mit Wasser gelingen würde, ein von Diaethoxalsäure völlig freies Product zu erzielen. — Es wurde daher das über Schwefelsäure keine Krystalle mehr ausscheidende Product so lange mit Wasser behandelt, bis in den eingedampften Waschwässern * keine Krystallbildung mehr zu bemerken war.

Die ölige, abgehobene, sorgfältig getrocknete Schicht gab jetzt bei der Analyse folgendes Resultat:

0,gr2465 Substanz mit CuO verbrannt lieferte:
0,gr5685 CO₂ und 0,gr2015 H₂O entsprechend 0,gr1550 C
und 0,gr0224 H.

Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂	Gefunden:
C: 63,16	62,88
H: 8,77	9,09
O: 28,07	—
100,00	—

Es ist also keine Frage mehr, dass wir es hier mit einer Säure zu thun haben, welche, wie die im Folgenden angegebenen Eigenschaften beweisen, mit der Aethylcrotonsäure isomer ist.

Sie stellt eine ölige, farblose, aromatisch, der Aethylcrotonsäure etwas ähnlich riechende, Lackmus röthende Flüssigkeit dar, besitzt einen fettartigen, dabei aber beissenden Geschmack und ist selbst bei Abkühlung bis — 18° C. nicht zur Krystallisation zu bringen. Sehr schwer löslich in Wasser, auf demselben als Oelschicht schwimmend, löst sie sich leicht in Alkohol und Aether und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Auf Papier erzeugt die

Säure durchscheinende, nicht wieder verschwindende Flecken; stark erhitzt verbrennt sie mit leuchtender, stark russender Flamme.

Den Siedepunkt bestimmte ich bei $195-196^{\circ}\text{C}$. bei 715 Mm. Druck.

Das specifische Gewicht fand ich bei:

$$0^{\circ}\text{C} = 1,0035, \text{ bei } 20^{\circ}\text{C} = 0,9884.$$

Da diese Eigenschaften auch nicht mit denen von Brenzterebinsäure oder von Hydrosorbinsäure übereinstimmen, so muss man vor der Hand annehmen, dass es ein neues Isomeres der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ist.

Ehe dieselbe in grösserer Menge dargestellt und bezüglich ihres chemischen Verhaltens genauer untersucht ist, lassen sich kaum Vermuthungen über ihre relative Constitution aussprechen. Ich will ihr desshalb auch nur den vorläufigen Namen Isobrenzterebinsäure geben. Zur nähern Vergleichung mit der Aethylcrotonsäure untersuchte ich noch einige Salze derselben.

Salze der Isobrenzterebinsäure.

1. Kalisalz. Dasselbe wurde dargestellt durch Behandeln der flüssigen Säure mit reiner, concentrirter Kalicarbonatlösung. Nach dem Eindampfen der Anfangs noch schwach sauren Lösung blieb eine syrupöse, etwas alkalisch reagirende, unter keinen Bedingungen zum Krystallisiren zu bringende Salzmasse. Dieselbe löste sich in Alkohol und Aether. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

2. Natronsalz, erhalten auf dieselbe Weise wie das Kalisalz durch Sättigen der Säure mit Natriumcarbonatlösung. Eine neutrale Salzlösung auf dem Wasserbad eingedampft verliert Säure. Die seifenartige Lösung reagirt schon nach kurzer Zeit, dann immer stärker alkalisch. Durch vorsichtiges Abdampfen einer schwach sauren Salz-

lösung über Schwefelsäure gelang es, ein neutral reagirendes Salz zu erhalten. Dasselbe stellt eine weisse, seifenartig anzufühlende Masse dar, welche unter dem Mikroskop kleine Blättchen erkennen lässt. Das Salz löst sich leicht in Wasser und zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem aethylcrotonsäuren Natron.

Wasserbestimmung. $0,5965$ Salz über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, nahmen bei 100° ab: $0,0270$ oder $4,53$ Proc. H_2O .

Bei weiterem Erhitzen bis 140° kein Verlust.

Metallbestimmung. $0,2530$ bei 140° getrocknetes Salz gab: $0,1320$ Na_2SO_4 entspr. $0,0428$ Na.

Berechnet für $C_6H_9O_2Na$ Gefunden:

Na:	$16,91$	$16,92$
-----	---------	---------

3. Baryumsalz. Zu einem Theil der flüssigen Säure wurde Barythydrat in geringem Ueberschuss gesetzt. Nach Einleiten von Kohlensäure, Kochen und Entfernen des Baryumcarbonats durch Filtriren wurde die alkalisch reagirende Salzlösung unter Zusatz von wenig Säure über Schwefelsäure eingedampft. Es restirte eine weisse, glasige Masse; dieselbe war leicht löslich in Wasser und zeigte schwach alkalische Reaction.

Das über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Salz erleidet beim Erhitzen bis 130° keinen Gewichtsverlust.

Metallbestimmung. $0,9140$ bei 130° getrocknetes Salz gaben nach dem Verbrennen; $0,5060$ $BaCO_3$ entspr. $0,3519$ Ba.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4Ba$ Gefunden:

Ba:	$37,74$	$38,50$
-----	---------	---------

4. Bleisalz. Dasselbe wurde dargestellt durch Versetzen einer mässig concentrirten, schwachsauren Natronsalzlösung mit neutralem essigsaurem Blei. Es bildete sich Anfangs eine starke milchige Trübung, nach einigem Schütteln entstanden jedoch grosse weisse, sich zusammen-

ballende Flocken, welche, aufs Filter gebracht, wiederholt mit Wasser ausgewaschen wurden. Das so erhaltene Salz ist schwer löslich in kaltem und kochendem Wasser und theilt mit den übrigen Salzen die Eigenschaft, beim Kochen in basisches Salz überzugehen. Beim Erhitzen des völlig neutralen, über Schwefelsäure getrockneten Salzes auf höhere Temperatur tritt ebenfalls mit Leichtigkeit Säureverlust ein; dasselbe geht bei 140° getrocknet in ein Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_4Pb + PbO$ über.

0,8^r2405 über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknetes Salz gaben:

bei 100° Gewichtsverlust von: 0,8^r0385

„ 140° „ „ 0,8^r0570.

0,8^r0570 Verlust bei 140° entsprechen: 23,70 Proc.

Bei der Annahme, dass das exsiccatorrockene Salz ein neutrales von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_4Pb$ und erst beim Trocknen bei 140° unter Säureverlust in ein basisches Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_4Pb + PbO$ übergegangen wäre, hätten der Theorie nach 0,8^r2405 neutrales Salz geben müssen: 0,8^r0583 Verlust, letztere würden entsprechen: 24,24 Proc.

Metallbestimmung: 0,8^r1605 bei 140° getrocknetes Salz gaben nach dem Verbrennen und Glühen im Tiegel mit NH_4NO_3 : 0,8^r1090 PbO entspr.: 0,8^r1012 Pb .

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4Pb + PbO$: Gefunden:

Pb: 63,11

63,05

5. Silbersalz. Durch Vermischen einer mässig concentrirten neutralen Lösung des Natronsalzes mit überschüssigem Silbernitrat wurde dieses Salz erhalten als weisser flockiger Niederschlag. Derselbe wurde auf dem Filter ausgewaschen bis zum Aufhören der Salpetersäure-Reaction.

Das Silbersalz ist schwer in kaltem, etwas mehr löslich in kochendem Wasser. Beim Umkrystallisiren des Salzes aus kochendem Wasser scheidet sich nach einigem Eindampfen über Schwefelsäure eine prächtige, aus grossen weissen verästelten Nadeln bestehende Krystallisation ab. Hierdurch, durch sein Verhalten bei 100° C., wo in kurzer Zeit Reduction eintritt, und durch seine Löslichkeit in Wasser unterscheidet sich das Salz wesentlich vom aethylcrotonsäuren Silber.

Trocknen bei 100° : $0,^{gr}0395$ über Schwefelsäure getrocknetes Salz hatte nach dreistündigem Liegen bei 100° eine völlig schwarze Farbe angenommen. Nach 15stündigem Erhitzen bei dieser Temperatur betrug der Gewichtsverlust: $0,^{gr}0105$ entsprechend: 26,6 Proc.

Metallbestimmung. $0,^{gr}1495$ über Schwefelsäure getrocknetes Salz gab: $0,^{gr}0730$ Ag metall.

Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$ Gefunden:

Ag: 48,87 48,83.

Löslichkeitsbestimmung. $5,^{gr}3125$ Salzlösung von 17° C gaben: $0,^{gr}0753$ Rückstand über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

100 Thl. Wasser von 17° C lösen also $1,^{gr}421$ Silbersalz.

Salze der Aethylcrotonsäure.

Dieselben wurden von Frankland und Duppa¹⁾ schon dargestellt, und fand ich bei Untersuchung einiger derselben die Angaben der Verfasser vollkommen bestätigt.

1. Natronsalz. Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen einer gewissen Menge der Säure mit concentrirter Natriumcarbonatlösung und Abdampfen des erhaltenen

¹⁾ Liebig's Annal. 136. 5.

noch schwach sauer reagirenden Syrups über Schwefelsäure. Es hatten sich nach einiger Zeit grosse, warzenförmige Effloreszenzen gebildet: unter dem Mikroskop waren Schuppen zu erkennen. Das Natronsalz ist, wie Frankland und Duppa dies schon angaben, seifenartig und verliert beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbad sehr leicht Säure. Das Salz über Schwefelsäure getrocknet erleidet beim Erhitzen bei 120° keinen Gewichtsverlust.

Metallbestimmung. $0,^{gr}2595$ bei 120° getrocknetes Salz gaben: $0,^{gr}1390$ Na_2SO_4 , entspr.: $0,^{gr}0450$ Na.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Na}$ Gefunden:

Na: $16,91$ $17,34$.

2. Bleisalz. Beim Zusammenbringen einer mässig concentrirten Lösung von aethylcrotonsäurem Natron mit neutralem essigsäurem Blei scheidet sich ein weisser, in grossen Flocken sich zusammenballender Niederschlag ab. Derselbe ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser. Frankland und Duppa fanden die Zusammensetzung dieses Niederschlags der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Pb}$ entsprechend, geben jedoch a. a. O. nicht an, bei welcher Temperatur obiger Niederschlag getrocknet wurde. Das von mir analysirte Salz, bei 140° getrocknet, würde nahezu der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Pb} + 2\text{PbO}$ entsprechen.

$0,^{gr}4245$ schwefelsäuretrockenes Salz gaben bei 100° Verlust von $0,^{gr}0690$; bei 140° weiteren Verlust von $0,^{gr}1365$; in Summa: $0,^{gr}2055$.

Metallbestimmung. $0,^{gr}2810$ bei 140° getrocknetes Bleisalz mit NH_4NO_3 geglüht gaben: $0,^{gr}1940$ PbO entspr.: $0,^{gr}1801$ Pb.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Pb} + 2\text{PbO}$ Gefunden:
Pb: $70,65$ $69,04$

3. Silbersalz. Das Silbersalz der Aethylcrotonsäure wurde dargestellt durch Versetzen einer Lösung des Natronsalzes mit Silbernitrat. Der sogleich entstehende Nieder-

schlag wurde auf dem Filter ausgewaschen, bis das Filtrat keine Salpetersäure-Reaction mehr gab. Das aethylcrotonsaure Silber, nicht sonderlich lichtempfindlich, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das Salz in grösseren farblosen Blättchen ab, welche bei 100°C getrocknet erst nach längerer Zeit eine dunklere Färbung annehmen.

0,gr1590 schwefelsäuretrockenes Salz hatten nach achtstündigem Erhitzen kaum die Farbe etwas geändert. Nach 18stündigem Erhitzen zeigte das Salz eine braune Farbe. Der Gewichtsverlust betrug jetzt: 0,gr0075 oder 4,7 Proc.

Metallbestimmung, 0,gr1915 über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben nach dem Verbrennen: 0,gr0935 Ag.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$

Gefunden:

Ag: 48,87

48,87

Löslichkeitsbestimmung. 11,2225 Salzlösung von 17°C . gaben bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet: 0,gr0305 Rückstand.

100 Thl. Wasser von 17°C . lösen also 0,gr271 Silbersalz.

X. Synthese der Diaethoxalsäure.

Da die Diaethoxalsäure zu dem Propion in derselben Beziehung steht, wie die Acetonsäure, resp. Dimethoxalsäure zu dem Aceton und die letztere durch Behandeln des Acetons mit Blausäure und Salzsäure synthetisch dargestellt werden kann, so lag es nahe, auch die Darstellung der Diaethoxalsäure zu versuchen.

Von den verschiedenen Verfahrensweisen, welche zur Gewinnung der Acetonsäure in Anwendung gebracht wor-

den sind, schien mir die zuletzt von Urech befolgte in der Ausführung am bequemsten zu sein.

2,^{gr}9 Propion und 1,^{gr}97 Cyankalium wurden in einem Kölbchen am aufstehendem Kühler mit 5,^{gr}5 concentrirter Chlorwasserstoffsäure, die sich in einer Kugelhahnbürette befand, tropfenweise, unter häufigem Umschütteln des Kölbchens, zusammengebracht. Trotz des langsamen Zugehens der Salzsäure trat ziemlich bedeutende Erwärmung ein.

Als sämtliche Säure zugefügt war, wurde noch zwei Stunden im Wasserbade erwärmt. Ueber dem gebildeten Chlorkalium befanden sich zwei Schichten, die untere farblos, die obere gelbbraun gefärbt, leicht beweglich. Der nach Propion und Blausäure zugleich riechende Kolbeninhalt wurde mit so viel Wasser versetzt, dass das Chlorkalium sich löste. Von den getrennten beiden Schichten wurde die untere nach der Sättigung mit Kalicarbonat der Destillation unterworfen.

Das stark alkalisch reagirende, nach Ammoniak riechende Destillat enthielt wenige ölige Tropfen, welche mit der oberen Schicht vereinigt wurden. Bei der Destillation der letzteren, welche ihrer Gesamtmenge nach mit Kalicarbonat getrocknet wurde, zeigte das Thermometer die längste Zeit über den Siedepunkt 99° C. und erst ganz zum Schluss stieg dasselbe bis 105° C.

Das erhaltene, etwas nach Cyanammonium riechende, 2,^{gr}5 betragende Product war, wie aus dem Siedepunkt und sonstigem Verhalten des Körpers hervorging, unverändertes Propion. Als solches erwies sich auch der geringe im Kölbchen gebliebene braungefärbte Rückstand und rührte der zuletzt beobachtete Siedepunkt jedenfalls von Ueberhitzung her.

Trotzdem die Menge des unverändert wieder erhaltenen Propions fast nahezu der angewandten Menge entsprach, jedenfalls zu bedeutend war, um annehmen zu können, dass in irgend wie erheblicherer Menge Diaethoxalsäure gebildet

sei, wurde dennoch die ursprünglich untere mit Kalicarbonat gesättigte Schicht mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und mit Aether behandelt. In dem unbedeutenden, stark stechend nach Ameisensäure riechenden ätherischen Verdunstungsrückstande konnte nicht die geringste Spur von Diaethoxalsäure nachgewiesen werden. — Dieser wenig günstige Erfolg musste um so mehr auffallen, als Urech¹⁾ bei gleicher Behandlung des Acetons mit nascirender Blausäure, unter gleichzeitiger Zersetzung des gebildeten Cyanhydrins durch ein ferneres Mol. Chlorwasserstoffsäure eine sehr reichliche Ausbeute an Acetonsäure erhalten hatte.

Es wurde nun versucht, durch directes Einwirken von absoluter Blausäure auf Propion zunächst die Bildung des Cyanhydrins zu erreichen.

2,5^{gr} Propion wurden mit 1 gr. absoluter Blausäure in einer Einschmelzröhre zusammengebracht. Die Anfangs über dem Propion stehende Blausäureschicht mischte sich sehr leicht ohne irgend welche Erwärmung mit ersterem. Nachdem die zugeschmolzene Röhre ca. 3 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, zeigte sich der Inhalt schwach gelb gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck wahrzunehmen. Eine geringe entnommene Probe liess auf einem Uhrglas nach dem Verdunsten der Blausäure einen öligen, nach Propion riechenden Rückstand. Nach ca. 24stündigem Stehen an der Luft war noch ein Oel vorhanden, das jedoch jetzt nicht mehr den Geruch des Propions besass. — Bei geringer Zugabe von Wasser zur Probe fand anscheinend keine Lösung statt. Der Körper schwamm in öligen Tropfen auf der wässrigen Schicht. Als ferner die ganze Menge mit Silbernitrat versetzt wurde, erschien sogleich ein bedeutender käsiger Niederschlag, gleichzeitig machte sich ein starker Propiongeruch wahrnehmbar. — Bei einer andern kleinen Probe,

¹⁾ Liebig's Annal. 164. 255.

die mit rauchender Chlorwasserstoffsäure einige Zeit im Wasserbade erhitzt worden war, bildeten sich nach dem Erkalten im Gläschen Krystalle, welche die charakteristische Form des Salmiaks zeigten. Die Lösung, mit Aether behandelt, liess nach dem Verdunsten der aetherischen Schicht nach einiger Zeit einen gelbgefärbten krystallinischen, nach Ameisensäure riechenden Rückstand. Derselbe hatte, ohne vorher umkrystallisirt zu sein, den Schmelzpunkt 76° C. und gab mit Zinkacetat in concentrirter Lösung sogleich einen weissen Niederschlag.

Nach dem ganzen Verhalten des Körpers konnte also kein Zweifel sein, dass hier das Cyanhydrin vorlag.

Da aber die zuerst entnommene Probe neben überschüssig vorhandener Blausäure schon durch den Geruch die Anwesenheit von noch unverändertem Propion deutlich erkennen liess, die Reaction der beiden Körper also aufeinander noch nicht völlig beendet schien, so wurde die Röhre nochmals zugeschmolzen und während einiger Tage auf ca. $30-40^{\circ}$ C. erwärmt. Nach dieser Zeit zeigte sich der Inhalt nicht mehr so leichtbeweglich wie vorher und beim vorsichtigen Oeffnen der Röhre konnte ein schwacher Druck beobachtet werden. Trotzdem nun der ungefüllte Inhalt nach dem Verdunsten der Blausäure noch stark nach Propion roch, wurde derselbe doch mit ungefähr dem gleichen Volum rauchender Chlorwasserstoffsäure in einem mit aufstehendem Kühler verbundenen Kölbchen im Wasserbade während einiger Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich bedeutende Mengen von Salmiak ausgeschieden, welche von der gelbbraun gefärbten Flüssigkeit durch Filtration getrennt auf dem Filter mit Aether ausgewaschen wurden. Das dann mehrmals mit Aether ausgezogene Filtrat liess nach dem Verdunsten der Aetherschicht einen gelbbraunen, gleichzeitig nach Propion und Ameisensäure riechenden Syrup als Rückstand. Derselbe wird nach einigem Stehen über Schwefelsäure neben Kalihydrat immer

zäher, bis sich endlich gelbgefärbte Krystalle fast ohne jeden Geruch, 1,^{gr}2 betragend, bilden. Auf die angewendete Menge Propion berechnet, hätte der Theorie nach die Ausbeute an Diaethoxalsäure 3,^{gr}8 ergeben müssen. Es war also unter den obwaltenden Umständen nicht ganz die Hälfte des angewandten Propions in Diaethoxalsäure verwandelt worden. — Die erhaltene Krystallisation wurde behufs weiterer Reinigung nach Zugabe von Wasser einer Destillation unterworfen. Da es jedoch nicht gelang, aus dem concentrirten gelbgefärbten Destillationsrückstand durch Verdunsten über Schwefelsäure eine zur Analyse geeignete reine Krystallisation zu erzielen, so wurde derselbe zunächst in ein Barytsalz verwandelt, welches nach Entfernung eines zähen gelben Syrups auf dem Saugfilter eine reine weisse Salzmasse darstellte.

Dieselbe wurde zunächst einer Analyse unterworfen:

0,^{gr}3540 bei 100° C. getrocknetes Salz gaben: 0,^{gr}2064 BaSO₄ entspr.: 0,^{gr}1211 Ba.

Für C₁₂H₂₂O₆Ba berechnet

Gefunden:

Ba: 34,34

34,21

Aus der noch übrigen Salzmasse, sowie aus dem bei der obigen Analyse erhaltenen Filtrat wurde nach Zusatz von Schwefelsäure und Entfernung des Baryumsulfats die freigewordene Säure mit Aether ausgezogen.

Die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Krystallmasse hatte den Schmelzpunkt 78° C. und gab bei der darauffolgenden Analyse folgende Zahlen:

0,^{gr}2020 Säure mit CuO verbrannt lieferten:

0,^{gr}4030 CO₂ und 0,^{gr}1650 H₂O entspr.: 0,^{gr}1099 C und 0,^{gr}0183 H.

Berechnet für C₆H₁₂O₈

Gefunden:

C: 54,54

54,46

H: 9,09

9,06

O: 36,36

—

99,99

—

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass sich die Diaethoxalsäure in analoger Weise wie die Dimethoxalsäure aus dem entsprechenden Keton bilden lässt.

Weitere Versuche werden zeigen, ob diese Bildungsweise auch zu einer vortheilhaften Darstellungsweise ausgebildet werden kann.

Bei Theodor Ackermann in München
sind ferner erschienen:

Braunstein, Ignaz, *Ueber die Sulfophenylpropionsäuren und die Hydrometacumarsäure*. Mit einer Figurentafel. 43 S. gr. 8. 1876. 80 Pf.

v. Buhl, L. und Zenetti, A., *Das pathologische Institut der k. Universität München*. Separatabdruck aus der Zeitschrift des bayer. Architekten- und Ingenieur-Vereins. Jahrg. VII. 8 S. Folio mit 3 Tafeln. 1875. M. 1.20.

Kaysser, A. F., *Vergleichende Untersuchung der Säuren C_3, H_6, O_3 aus dem Trimethylenglycol und aus Aethylencyanhydrin*. 42 S. gr. 8. 1875. 80 Pf.

Martin, Aloys, *Die Hunyadi János Bittersalz-Quelle zu Ofen*. Ihre Entstehungs-Verhältnisse, chemischen Bestandtheile, physiologischen und therapeutischen Wirkungen und ihre Anwendungs-Weise. Zweite Auflage. 34 S. 8. 1872. 60 Pf.

Miller, Wilhelm, *Ueber die Bestandtheile des flüssigen Storax und einige Derivate derselben*. 39 S. gr. 8. 1874. 80 Pf.

Passavant, Samuel Carl, *Ueber die Producte der Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak*. 32 S. gr. 8. 1877. 60 Pf.

Recknagel, Georg, *Thermometrische Versuche*. Habilitationsschrift. (IV und) 44 S. gr. 8. mit 1 lithographirten Tafel. 1863. 60 Pf.

Tabellen zur Umwandlung der bayerischen Fusse, Quadrate und Kubikfusse in metrisches Mass und umgekehrt. 25 S. gr. 8. 1870. 30 Pf.

Auch im nachstehenden Werke wieder mitenthaltten.

Tabellen zur Umwandlung der bayerischen Masse und Gewichte in metrische und umgekehrt. Mit einer einleitenden Erklärung der Decimalbruchrechnung, des metrischen Systemes, der neuen bayerischen Massordnung, der bezüglichen Verordnungen u. s. w. XXIV u. 84 S. gr. 8. 1871. 90 Pf.

Silber, Paul

Über Diäthylglycolsäure und deren Abkömmlinge

München 1877

Chem. 135 fi#Beibd.7

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11355992-4